



ポリミクティックな湖沼における底泥からのリン溶出の機構解明

著者	神谷 航一
発行年	2017
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第7982号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00147755

ポリミクティックな湖沼における
底泥からのリン溶出の機構解明

2016 年 12 月

神 谷 航 一

ポリミクティックな湖沼における
底泥からのリン溶出の機構解明

筑波大学大学院

生命環境科学研究科

生命共存科学専攻

博士（理学）学位論文

神谷 航一

目次

目次.....	i
要旨.....	vi
表目次.....	ix
図目次.....	x
第1章 序論	1
1.1 湖沼におけるリンの課題	1
1.2 リンの外部負荷	2
1.3 底泥からの鉄態リンの溶出	3
1.4 底泥からの有機態リンの溶出	6
1.5 底泥に含まれるリンの形態	7
1.6 底泥からのリンの溶出の起点となる深度	7
1.7 浅い湖沼における課題	12
1.8 霞ヶ浦における課題	14
1.9 本研究の目的	17
1.10 本論文の構成	20
第2章 研究対象湖沼の概要	22
2.1 霞ヶ浦の湖沼特性	22
2.2 流入河川と湖内のリン濃度の変遷	25
2.3 流入河川と湖内の窒素濃度の変遷	28

2.4	湖水底層の水溫の季節変化	34
2.5	西浦におけるリンに関する先行研究	34
2.6	北浦におけるリンに関する先行研究	37
2.7	霞ヶ浦での底層 DO 濃度と底泥からのリンの溶出の関係	38
2.8	西浦湖心における嫌気状態の持続時間の推定	41
2.9	まとめ	51

第3章 現地観測による DO 濃度の変化に伴う湖水及び

間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化	52
3.1 はじめに	52
3.2 方法	55
3.2.1 湖水と底泥コアの採取	55
3.2.2 湖水の前処理及び底泥間隙水の採取方法と分析方法	55
3.3 結果	57
3.3.1 表層及び底層 DO 濃度の変化	57
3.3.2 表層及び底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化	59
3.3.3 表層及び底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化	59
3.3.4 表層及び底層の水溫の変化	62
3.3.5 間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化	64
3.3.6 底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配の変化	67
3.4 考察	69
3.4.1 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配の関係	69
3.4.2 底泥からリンの溶出が起きた時期の検討	74

3.4.3	間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布と底泥からのリンの溶出の関係	77
3.5	まとめ	80
第4章 室内溶出実験による底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の		
	深度分布の変化	82
4.1	はじめに	82
4.2	方法	84
4.2.1	底泥コアの採取とその前処理	84
4.2.2	溶出実験の概要	84
4.2.3	直上水と間隙水試料の採取及び分析方法	87
4.2.4	間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布がリンの溶出に及ぼす影響の評価方法	88
4.3	結果	89
4.3.1	直上水の DO 濃度の変化	89
4.3.2	直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化	91
4.3.3	直上水の $\text{NO}_3\text{-N}$ の変化	91
4.3.4	直上水の Fe^{2+} 濃度の変化	94
4.3.5	間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化	94
4.3.6	直上水フラックスと拡散フラックスの変化	97
4.4	考察	99
4.4.1	本溶出実験の現場再現性の確認	99
4.4.2	DO 濃度の変化に伴う直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Fe^{2+} 濃度の変化	100
4.4.3	DO 濃度の変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化	103
4.4.4	直上水フラックス及び拡散フラックスの変化から推測される 間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響	105
4.5	まとめ	111

第5章 短期間の嫌気状態におけるリンの溶出に関わる底泥深度と

リンの形態についてーリンの物質収支及び形態別のリンの解析よりー	113
5.1 はじめに	113
5.2 方法	115
5.2.1 底泥コアの採取とその前処理	115
5.2.2 直上水, 底泥, 間隙水試料の採取及び, 直上水及び間隙水のリン, NO ₃ -N 濃度の分析方法	117
5.2.3 底泥 TP 濃度の分析方法	118
5.2.4 底泥に含まれる形態別リン濃度の分析方法	119
5.2.5 直上水, 間隙水, 底泥に含まれる TP 存在量の計算方法	122
5.3 結果	123
5.3.1 直上水の DO, TP, NO ₃ -N 濃度の推移	123
5.3.2 間隙水の d-TP 濃度の推移	127
5.3.3 底泥の TP 濃度の推移	127
5.3.4 底泥の形態別リン濃度の推移	130
5.3.5 直上水, 底泥, 間隙水における TP 存在量の推移	132
5.4 考察	137
5.4.1 直上水の DO, TP, NO ₃ -N 濃度の推移	137
5.4.2 短期間の嫌気状態におけるリンの溶出に関わる底泥深度	139
5.4.3 底泥 2-4 cm 層以深でのリンの挙動	143
5.4.4 リンの溶出に関わったリンの形態	145
5.4.5 底泥内で減少したリン存在量からの溶出量の推定	147
5.5 まとめ	148

第 6 章 結論	150
6.1 各章のまとめ.....	150
6.2 本研究から推測される西浦における溶出機構と今後の課題	154
謝辞.....	157
引用文献	158

要旨

霞ヶ浦の湖水リン濃度は、外部負荷が削減されているにもかかわらず改善が進んでおらず、その理由は短期間の嫌気条件時に底泥からリンが溶出するためだと推測されている。しかし、短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出に着目した先行研究例は少ない。そこで、本研究では、霞ヶ浦において、短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出機構を解明することを目的とした。

霞ヶ浦は浅く polymictic な湖沼であり、流入河川の年平均 TP 濃度が低下傾向であるにもかかわらず底泥からのリンの溶出により湖内 TP 濃度は上昇傾向を示している。霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構については、夏季に底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水リン濃度が最も高くなる深度からリンが溶出していることが推測されている。また、霞ヶ浦では底層 DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} を下回ると底泥からリンの溶出が起き、その期間は 15 日ほど連続して続く可能性が示唆された。

しかし、霞ヶ浦における先行研究では、底層 DO 濃度と間隙水リン濃度の深度分布の関係に着目していないため、従来推測されていた溶出機構は現地調査で確認されていない。そこで、霞ヶ浦において底層 DO 濃度と間隙水リン濃度の深度分布について調査を行った。その結果、底泥からのリンの溶出が起きていた時期の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布は、表層から深度 20 cm まで深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の差が小さく、0-2 cm 層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高い深度分布が見られ、先行研究で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布は底層 DO 濃度が高い時期に確認された。また、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い時期に必ずしも底泥からリンが溶出しているわけでは無いこと、底層が好気条件時には底泥表層に酸化層が形成されるため、濃度勾配があったとしても必ずしも底泥からリンが溶出するわけでは無いことが確認された。

このように、先行研究では夏季に底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が確認されているが、本研究では底層 DO 濃度が高い時期に確認されたことから、このような深度分布が夏季に形成されるのは、夏季の霞ヶ浦が *polymictic* な特徴を持つためだと推測される。そこで、西浦湖心の底泥を用いた *polymictic* な状況を再現した溶出実験により、短期間での底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化とその深度分布が底泥からのリンの溶出に及ぼす影響について考察した。その結果、嫌気状態時には底泥の上下層で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度差が見られない深度分布が形成されたが、その後の好気状態時に底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が確認された。このことから、夏季の霞ヶ浦で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布は、底層水の嫌気、好気状態が変動するために形成されることが明らかとなった。また、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響を検討するために、底泥表層の間隙水リン濃度を用いて濃度勾配を算出した方法と、最も高くなった濃度を用いて濃度勾配を算出した方法の 2 通りの溶出量をフィックの拡散方程式より推定し、直上水のリン濃度の変化から算出される溶出量と比較した。その結果、底泥表層濃度を用いた溶出量は直上水のリン濃度の変化より求めた溶出量の変動と概ね一致したが、最も高くなった濃度を用いた溶出量の変動は直上水のリン濃度の変化より求めた溶出量の変動と一致しなかった。このことから、短期間の嫌気状態時における底泥からのリンの溶出には、底泥表層が起点となっていることが推測された。

上記の溶出実験により、霞ヶ浦における短期間の嫌気状態時に起きる底泥からのリンの溶出では主に底泥表層が関与することが推測された。そのため、嫌気条件時における溶出に関わる底泥深度とリンの形態を定量的に把握するために、西浦湖心で採取した底泥を複数の厚さに調節した底泥コアを用いて嫌気溶出実験を行い、直上水、間隙水、底泥に含まれるリン存在量の変化を調査した。その結果、本実験では底泥 0-2 cm 層からリンの溶出が起き、溶出に関わったリンの形態が CDB-TP と NaOH-NRP であっ

たことが確認された。このことから、西浦湖心では底層水の嫌気化と有機物の無機化により底泥表層からリンが溶出することが明らかとなった。なお、先行研究では湖沼毎にリンの溶出に関わる形態が異なることが報告されているが、霞ヶ浦では CDB-TP は NaOH-NRP の 10 倍減少していたことから、Fe-P が主な溶出の起源であると考えられる。底泥からのリンの溶出関わるリンの形態については湖沼毎に異なることが報告されていたため、他の湖沼の結果と比較してその理由を考察したところ、各湖沼の底泥に含まれる各形態のリン濃度の違いや、各形態のリンの分解速度の違いなどによるものと考えられる。また、短期間であっても、異なる時期に採取した底泥の TP 濃度および形態別リン濃度の比較から底泥からのリンの溶出量を推定できる可能性が示唆された。

以上の結果から、霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構についてまとめると次のとおりとなる。底層水が嫌気状態になると底泥表層から Fe-P や Org-P が湖水へ溶出する。しかし、これらのリンは植物プランクトンの死滅・沈降や直上水の好気化に伴う沈降により Fe-P や Org-P として再度底泥表層に堆積し、また底層水が嫌気条件の時に溶出する。このように、霞ヶ浦におけるリンは、短期間のうちに底泥表層と湖水の間で循環するものと推測される。そのため、霞ヶ浦の湖水 TP 濃度を低下するためには、底泥への Fe-P や Org-P の供給を抑制することや底層水の貧酸素化を防止することが重要になる。底泥への Fe-P や Org-P の供給抑制については、Fe-P や Org-P の土地利用毎の排出量や流入河川毎の流入負荷量を把握し、Fe-P と Org-P の流出対策を講じることが望まれる。一方、底層の嫌気化防止については、底質の酸素要求量を調査することで、底層が貧酸素化する機構を明らかにすることが望まれる。また、本研究により、短期間の溶出であっても、異なる時期に採取した底泥の TP 濃度および形態別リン濃度を比較から溶出量を推定できる可能性が示唆された。今後は、底泥リン濃度のモニタリング調査を行い、底泥からの溶出量を算出することが望まれる。

表目次

Table 2-1	釜谷沖において嫌気期間が 1 日以上続いた期間とその持続時間, 平均風速, 嫌気期間直後の平均風速（水資源機構データ）	47
Table 2-2	北浦釜谷沖で嫌気期間が 1 週間以上続いた期の西浦湖心（国土交通省デー タ）と釜谷沖（水資源機構データ）における平均風速及び最大風速	50
Table 5-1	実験開始時と終了時における各底泥コアの直上水, 間隙水, 底泥内に 含まれる TP 存在量	133
Table 5-2	実験期間中に直上水, 間隙水, 底泥で増減した TP 存在量	135
Table 5-3	実験開始時と終了時の底泥に含まれる形態別のリン存在量	136

目次

Fig. 1-1	酸化還元電位の低下に伴い底泥内で起こる反応	4
Fig. 1-2	フィックの拡散方程式を適用する際に用いる底泥間隙水リン濃度	9
Fig. 1-3	底泥リン濃度の深度分布から見た溶出するリンの模式図	11
Fig. 1-4	嫌気状態、好気状態の変化に伴うリンの挙動の模式図	13
Fig. 2-1	西浦、北浦、常陸利根川の形状および位置	23
Fig. 2-2	西浦、北浦、常陸利根川の水深分布図	24
Fig. 2-3	西浦及び北浦流入河川の年平均 TP 濃度の経年変化（茨城県データ）	26
Fig. 2-4	西浦と北浦の環境基準点における年平均 TP 濃度の 経年変化（茨城県データ）	27
Fig. 2-5	2007 年から 2014 年における西浦湖心と西浦流入河川のリン濃度の 経月変化（茨城県データ）	29
Fig. 2-6	2007 年から 2014 年における北浦釜谷沖と北浦流入河川のリン濃度の 経月変化（茨城県データ）	30
Fig. 2-7	西浦及び北浦流入河川の年平均 TN 濃度の経年変化（茨城県データ） ...	31
Fig. 2-8	2007 年から 2014 年における西浦湖心と北浦釜谷沖の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の 経月変化（茨城県データ）	33
Fig. 2-9	2007 年から 2014 年における西浦湖心と釜谷沖の月別平均水温	35
Fig. 2-10	西浦湖心（上）及び北浦釜谷沖（下）における、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と DO 濃度の関係）	40
Fig. 2-11	1.0 m 間隔で測定した最下層の DO 濃度と底泥直上の DO 濃度の差（国立環 境研究所（2016）霞ヶ浦データベース）	42
Fig. 2-12	2005 年から 2009 年の 7-9 月における北浦釜谷沖の 底層 DO 濃度の変化	45

Fig. 2-13	2010 年から 2014 年の 7-9 月における北浦釜谷沖の 底層 DO 濃度の変化	46
Fig. 2-14	北浦釜谷沖で嫌気期間が 1 週間以上続いた期の西浦湖心（国土交 通省データ）と北浦釜谷沖（水資源機構データ）における風速の変化.....	49
Fig. 3-1	西浦と北浦における調査地点	56
Fig. 3-2	St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層 DO 濃度の変化	58
Fig. 3-3	St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層 PO ₄ -P 濃度の変化	60
Fig. 3-4	St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層 NO ₃ -N 濃度の変化	61
Fig. 3-5	St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層の水温の変化	63
Fig. 3-6	St.N における間隙水 PO ₄ -P 濃度の深度分布の変化	65
Fig. 3-7	St.K における間隙水 PO ₄ -P 濃度の深度分布の変化	66
Fig. 3-8	St.N（上）と St.K（下）における底層と底泥 0-2 cm 層の 間隙水の PO ₄ -P の濃度勾配の変化	68
Fig. 3-9	St.N（上）と St.K（下）における底層と底泥 0-2 cm 層の間隙水の PO ₄ -P の濃度勾配の変化	70
Fig. 3-10	St.K における底層 DO 濃度の現地観測結果と連続観測結果	72
Fig. 4-1	西浦における調査地点	85
Fig. 4-2	嫌気状態（左）と好気状態（右）の溶出実験の模式図	86
Fig. 4-3	実験期間中の直上水 DO 濃度の変化	90
Fig. 4-4	実験期間中の直上水 PO ₄ -P 濃度の変化	92
Fig. 4-5	実験期間中の直上水 NO ₃ -N 濃度の変化	93
Fig. 4-6	実験期間中の直上水 Fe ²⁺ 濃度の変化	95
Fig. 4-7	実験期間中の間隙水 PO ₄ -P 濃度の深度分布の変化	96
Fig. 4-8	実験期間中の直上水フラックス（a），拡散フラックス（表層濃度）（b）， 拡散フラックス（最大濃度）（c）の変化	98

Fig. 4-9	直上水の Fe^{2+} , $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比の推移	102
Fig. 4-10	直上フラックスと拡散フラックス（表層濃度）（上）， 直上水フラックスと拡散フラックス（最大濃度）（下）の比較	107
Fig. 4-11	想定される好気状態（a）から嫌気状態（b→c）に移行する際の 間隙水中のリン濃度の変化	109
Fig. 5-1	泥厚を調整した各底泥コアの模式図	116
Fig. 5-2	CDB-TP, NaOH-NRP, NaOH-SRP, HCl-TP の連続抽出法	120
Fig. 5-3	実験期間中の C1 から C5 の直上水 DO 濃度の変化	124
Fig. 5-4	実験期間中の C1 から C5 の直上水 TP 濃度の変化	125
Fig. 5-5	実験期間中の C1 から C5 の直上水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化	126
Fig. 5-6	実験開始時（C0）と終了時における間隙水 d-TP 濃度の深度分布	128
Fig. 5-7	実験開始時（C0）と終了時における底泥 TP 濃度の深度分布	129
Fig. 5-8	実験開始時（C0）と終了時における底泥の形態別リン濃度の深度分布	131
Fig. 5-9	直上水の TP 濃度の推移から算出した実験期間中の TP 溶出速度の変化	138
Fig. 5-10	直上水での TP 増加量と，底泥 0-2 cm 層及び底泥 0-20 cm 内での TP 減少量の比較	140
Fig. 5-11	実験開始時と終了時における直上水と底泥 0-2 cm 層の間隙水及び 底泥に含まれる TP 存在量の和	142
Fig. 6-1	これまで推測されていた霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構（左） と本研究により明らかとなった溶出機構（右）	155

第 1 章

序論

1.1 湖沼におけるリンの課題

湖沼におけるリンは植物プランクトンの増殖に必要な栄養素の一つであるため、湖内の食物連鎖にとって重要な物質である (Wang et al., 2013). しかし、1950-1960 年代の産業の発展により過剰のリンが湖内に流入したために世界中の湖沼で富栄養化が進み (Hupfer and Lewandowski., 2008)、植物プランクトンの大量増殖が起きた (Søndergaard et al., 2003, 2013). 日本においても 1960 年代から湖沼の富栄養化が進み、1970 年代から 80 年代にかけて霞ヶ浦や諏訪湖などで植物プランクトンの大量増殖が起きたことが報告されている (Takamura et al., 1987; Takamura and Aizaki, 1991; 朴他, 2001). 植物プランクトンが大量に増殖すると、魚類のえらに植物プランクトンが詰まってしまうことや、微生物による植物プランクトンの分解過程で湖水の酸素が大量に消費されてしまうこと等により湖内の生態系に大きな影響を与えてしまう. また、湖水を上水や工水として利用している湖沼においては、水を浄化する際のろ過障害や異臭味問題、トリハロメタン等の消毒副生成物など、様々な利水障害が起きてしまう.

このように、植物プランクトンの大量増殖により湖沼の生態系や水資源が破壊されてしまうため、湖沼の生態系の保全や水資源の安全利用のためには、湖沼の富栄養化を防止する必要がある. 特にリンについては、植物プランクトンの増殖についての制限因子となることが多い (Søndergaard et al., 2013) ため、湖沼の富栄養化

を防止するためには，流域から湖沼に流入する外部負荷や湖沼内部が起源となる内部負荷（Søndergaard et al., 2003; Wang et al., 2013）を低減させる必要がある（Søndergaard et al., 2013）.

1.2 リンの外部負荷

主な外部負荷の起源は，工場及び事業場からの排水や下水道や浄化槽からの生活排水，農地からの排水などである（Wang et al., 2013）. そのため，これらの排水のリン濃度を低下させるために，下水道処理施設における薬品処理によるリンの外部負荷の低減対策（Søndergaard et al., 1999; Wilander and Persson, 2001）や，地下排水対策や施肥管理による農地からのリンの流出抑制対策（Santhi et al., 2014）が講じられている．日本においても，水質汚濁防止法（1970 年）や湖沼水質保全特別措置法（1984 年），各自治体が制定した条例（例えば，滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例（1979 年）や茨城県霞ヶ浦の茨城県霞ヶ浦水質保全条例（1981 年））等による工場及び事業場からの排水対策や，下水道整備や浄化槽法（1983 年）による生活排水対策，農地における循環利水（濱他，2007; 北村他，2010）等による農業排水対策が講じられてきた．その結果，流入河川水質は改善され，河川の水環境基準の達成率は 1974 年の約 50%から 2014 年の 93.9%まで大幅に上昇した（平成 26 年度公共用水域水質測定結果，環境省：<http://www.env.go.jp/water/suiiki/>）.

1.3 底泥からの鉄態リンの溶出

内部負荷として、底泥からのリンの溶出が知られている (Søndergaard et al., 2013; Wang et al., 2013; Tammeorg et al., 2015). 底泥からのリンの溶出については、湖水が好気状態である時には起きにくい、嫌気状態になると起こりやすくなることがイギリスの Esthwaite Water における調査により初めて報告される (Mortimer, 1941), 現在では、世界中の湖沼において同様な現象が報告されている (細見・須藤, 1984; Hupfer and Lewandowski, 2008; Ishii et al., 2009; Wu et al., 2014; Doig et al., 2017). これは、湖水の嫌気化に伴う底泥の酸化還元電位の低下により鉄 (Fe) 還元反応が起きるためである (Wauer et al., 2005; Katsev et al., 2006; Dittrich et al., 2009) (Fig. 1-1). この Fe 還元反応が起きると、底泥内でリンと吸着していた Fe(III) が Fe(II) に還元されるためにリンが溶け (小林・西村, 1991; Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003), 底泥からリンが溶出する (Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003; Ahlgren et al., 2006; Schauser et al., 2006). 湖水の嫌気化に伴って鉄とリンの化合物 (Fe-P) が溶出することは、カナダの Lake Diefenbaker (Doig et al., 2017) やスウェーデンの Lake Erken (Rydin, 2000) において確認されている. 一方、底泥に含まれる Fe-P には、Fe(III) の水酸化物 (Fe(OOH)) や Strengite (FePO_4), Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) があり (Søndergaard et al., 2003), その内 Vivianite は湖水が嫌気状態になっても溶出しない Fe-P であること (Murphy et al., 2001; Katsev et al., 2006; Rothe et al., 2014) や、好気状態になると鉄とリンが結合するため、底泥からリンの溶出が起きにくくなることが報告されている (Mortimer, 1941; 小林・西村, 1991; Penn et al., 2000; Schauser et al., 2006).

このように、Fe-P の溶出は湖水の酸素によってコントロールされているが、酸素

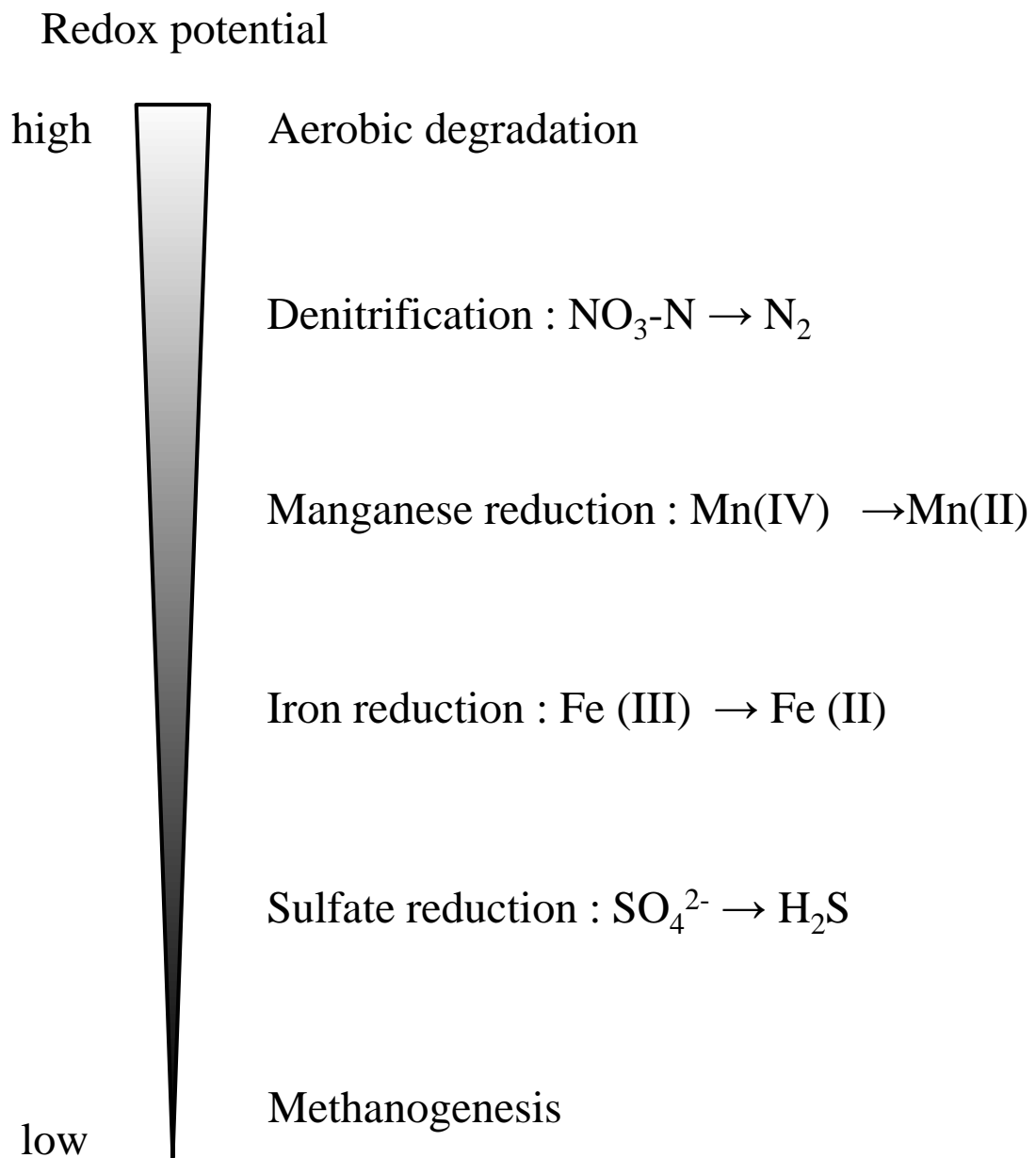


Fig. 1-1 酸化還元電位の低下に伴い底泥内で起こる反応

が無くなくても Fe 還元反応が起きる前に硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) の還元反応が先に起こる (Wauer et al., 2005; Dittrich et al., 2009; Grüneberg et al., 2015) (Fig. 1-1). そのため、湖水に $\text{NO}_3\text{-N}$ が存在すると Fe 還元反応が起きる酸化還元電位まで低下せず (Kleeberg and Dudel, 1997; Dittrich et al., 2009), 結果として、嫌気状態になってもリンの溶出を抑制することが報告されている (Jensen and Andersen, 1992; Duras and Hejzlar, 2001; Petzoldt and Uhlmann, 2006). この $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの溶出抑制については、ドイツにある Grunewald Lake における現地調査 (Schauser et al., 2006) や、湖沼の底泥を用いた室内溶出実験 (Wauer et al., 2005; Ishii et al., 2009) でも確認されている. 底泥からのリンの溶出を抑制する $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度については、オーストリアの Ybbs River における間隙水の $\text{NO}_3\text{-N}$ とリン濃度の関係を調査した結果、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が 0.4 mg l^{-1} を下回るとリン濃度が上昇したことが報告されている (Gabriel et al., 2006). また、デンマークにある浅い polymictic な湖沼のうち、湖水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が 0.5 mg l^{-1} 未満の湖沼では底泥からリンが溶出したが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が 0.5 mg l^{-1} 以上の湖沼ではほとんどリンが溶出しなかったことが報告されている (Andersen, 1982). これらの研究報告より、底泥からリンの溶出を抑制する $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は $0.4\text{-}0.5 \text{ mg l}^{-1}$ であることが推測される. 一方、好気状態時には Fe 還元反応が起きない (Wauer et al., 2005; Dittrich et al., 2009) ため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの溶出抑制効果はほとんど無いことが確認されている (Jensen and Andersen, 1992; Gabriel et al., 2006; Grüneberg et al., 2015).

1.4 底泥からの有機態リンの溶出

一方で、底泥からのリンの溶出には有機物に含まれるリン (Org-P) も関与することが知られており (Søndergaard et al., 2003; Hupfer and Lewandowski, 2008), アメリカの Upper Hadlock Pond (Wilson et al., 2010) やオーストラリアの Grahamstown Dam (Müller et al., 2016) における現地調査や、中国の楓紅湖の底泥を用いた溶出実験 (Wang et al., 2015) 等により確認されている。

Org-P が溶出する過程は主に二つあり、その一つはバクテリアによる有機物の無機化に伴うリンの溶出過程である (Gächter and Meyer, 1993; Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003; Hupfer and Rube, 2004; Hupfer and Lewandowski, 2008; Wilson et al., 2010). この溶出過程ではバクテリアの活性が関わるので、水温が高いほど有機物の無機化が進み、リンが溶出することが確認されている (Schauser et al., 2006; Wu et al., 2014). もう一つの過程は、湖水の嫌気化に伴い、バクテリアが体内にためていたポリリン酸 (poly-P) を吐き出す溶出ものである (Hupfer and Lewandowski, 2008). これは、嫌氣的になると、バクテリアが体内に蓄えていた poly-P を加水分解することで ADP から ATP を生成し、その過程でリンを細胞外へ放出するためである (Gächter and Meyer, 1993).

一方、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が十分にある好気条件下ではリンを過剰に取り込むことも知られており (Gächter and Meyer, 1993; Clacero et al., 1999), 底泥を用いた室内実験により、底泥に殺菌処理をしない試験区に比べて殺菌処理をした試験区の方が、底泥直上水のリン濃度が低下したことが確認されている (Clacero et al., 1999).

1.5 底泥に含まれるリンの形態

このように、底泥に含まれる **Fe-P** と **Org-P** が底泥からのリンの溶出に関わることから、リンの内部負荷を推定するためには底泥に含まれるリンの形態を **Fe-P** と **Org-P** に分けて把握することが必要であり、様々な分析手法が報告されている (Psenner et al., 1988; Golterman, 1996; Jensen and Thamdrup, 1993; Wang et al., 2013). これらの分析手法の中で、Psenner et al. (1988) による手法では、 NH_4Cl , 炭酸水素と亜ジチオン酸, NaOH , HCl を用いて底泥に含まれるリンを形態別に抽出し、各抽出液中に含まれる主なリンの形態を、それぞれ吸着態リン (loosely absorbed P : 間隙水のリンを含む (Jensen and Thamdrup, 1993)), **Fe-P**, **Org-P** (poly-p を含む (Hupfer and Rube, 2004; Hupfer and Lewandowski, 2005)) とアルミ態リン (**Al-P**), カルシウム態リン (**Ca-P**) としている. この手法を用いた底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態に関する研究は数多く行われており、底泥からのリンの溶出には主に **Fe-P** と **Org-P** が関わり、**Al-P** や **Ca-P** は底泥からのリンの溶出にはほとんど関与しないことが確認されている (Rydin, 2000; Hupfer and Lewandowski, 2005; Wilson et al., 2010; Grüneberg et al., 2015; Wang et al., 2015).

1.6 底泥からのリンの溶出の起点となる深度

底泥からのリンの溶出機構については、底泥の **Fe-P** や **Org-P** から溶け出したリンが底泥から間隙水を経て底泥直上水へ移行する (Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003; Ahlgren et al., 2006; Schauser et al., 2006) ため、底泥からリンの溶出

が起きると底泥のリン濃度が低下する．この原理に基づいて，底泥からのリンの溶出の起点となる深度を数カ月スケール（Hupfer and Lewandowski, 2005; Smith et al., 2011; Doig et al., 2017）や，数年スケール（Søndergaard et al., 1999 ; Rydin, 2000; Fukushima et al., 2010; Carey and Rydin, 2011）で推定した研究例が多数報告されている．

数カ月スケールで底泥からのリンの溶出の起点となる深度を推定した研究例では，カナダの Lake Champlain において毎月底泥 TP 濃度を調査した結果，底泥表層 1 cm 以内から溶出が起きたとの報告（Smith et al., 2011）や，ドイツの Lake Arendsee において底泥リン濃度の深度分布と湖内のリンの物質収支を算出した結果，底泥からのリンの溶出には表層水から底泥に沈降したリンが関与しており，底泥の下層に含まれる膨大なリンでは無いとの報告（Hupfer and Lewandowski, 2005）がある．また，カナダの Lake Diefenbaker の底泥を用いて 64 日の嫌気溶出実験を行った結果，底泥表層 1 cm の範囲の底泥リン濃度が減少したことが報告されている（Doig et al., 2017）．これらの表層から底泥のリンの溶出が起きる原理に基づき，底泥直上水のリン濃度と底泥表層の間隙水のリン濃度を基に算出したリンの濃度勾配を用いたフィックの拡散方程式により，底泥からのリンの溶出量を推定した研究が数多く報告されている（Urban et al., 1997 ; 山本他, 1998 ; Jimenez et al., 2003 ; 坂田他, 2006 ; Ishii et al., 2010 ; Dittrich et al., 2013; Paytan et al., 2017）（Fig. 1-2）．

一方で，数年スケールで底泥からのリンの溶出の起点となる深度を推定した研究例は以下のとおりである．Søndergaard et al. (1999) は，デンマークにおける Lake Søbygaard において，1985 年から 1998 年の間に 3 回にわたって底泥リン濃度の深度分布の調査を行った結果，底泥からの溶出により 1985 年当時の表層から 25 cm の範囲の底泥のリン濃度が 1998 年には低下していたことを報告している．Fukushima et al. (2010) では，西浦の湖心において 1981 年と 2007 年の底泥リ

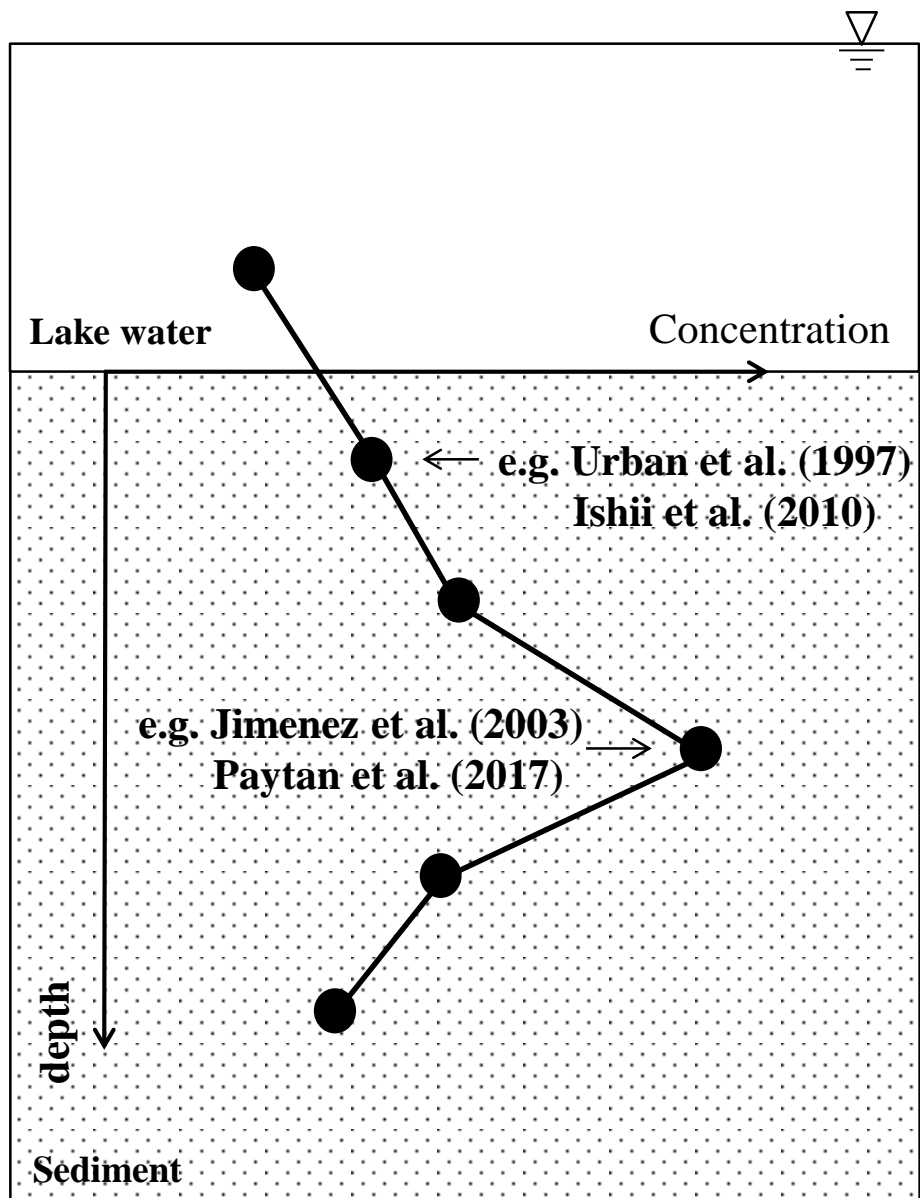


Fig. 1-2 フィックの拡散方程式を適用する際に用いる底泥間隙水リン濃度

ン濃度の深度分布を比較した結果、1981 年当時の表層から約 10 cm の範囲の底泥のリン濃度が 2007 年には低下していたことが確認されている。また、世界の 49 の富栄養湖の底泥リン濃度の深度分布を確認したところ、多くの湖沼において深度と共に濃度が指数関数的に減少し、ある一定の深度より深い層では濃度が一定になることを確認 (Carey and Rydin, 2011) し、下層で一定となったリン濃度より高い濃度のリンは溶出しうるリンであることも報告されている (Rydin, 2000) (Fig. 1-3)。長期間で下層のリンが溶出に関与する理由については、底泥の Fe-P と Org-P から溶け出したリンが底泥から間隙水に移行することで表層から 10 cm ほどの下層でリン濃度が最も高くなることもあり (Hupfer et al., 1998; Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017)、このリン濃度が最も高くなった深度が起点 (Amirabahman et al., 2013) となって底泥の上層へリンが移動する (Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003; Ahlgren et al., 2006; Schauser et al., 2006) ためである。このリン濃度が最も高くなった深度が溶出の起点となる原理に基づき、間隙水リン濃度の深度分布で最も濃度が高くなった深度のリン濃度と底泥直上水のリン濃度から濃度勾配を算出し、フィックの拡散方程式により溶出量を算出する方法も報告されている (Jimenez et al., 2003; Paytan et al., 2017) (Fig. 1-2)。

このように、底泥からのリンの溶出機構については、短期間では底泥表層からリンが溶出するが、長期間の溶出では下層のリンも関与することが推測される。

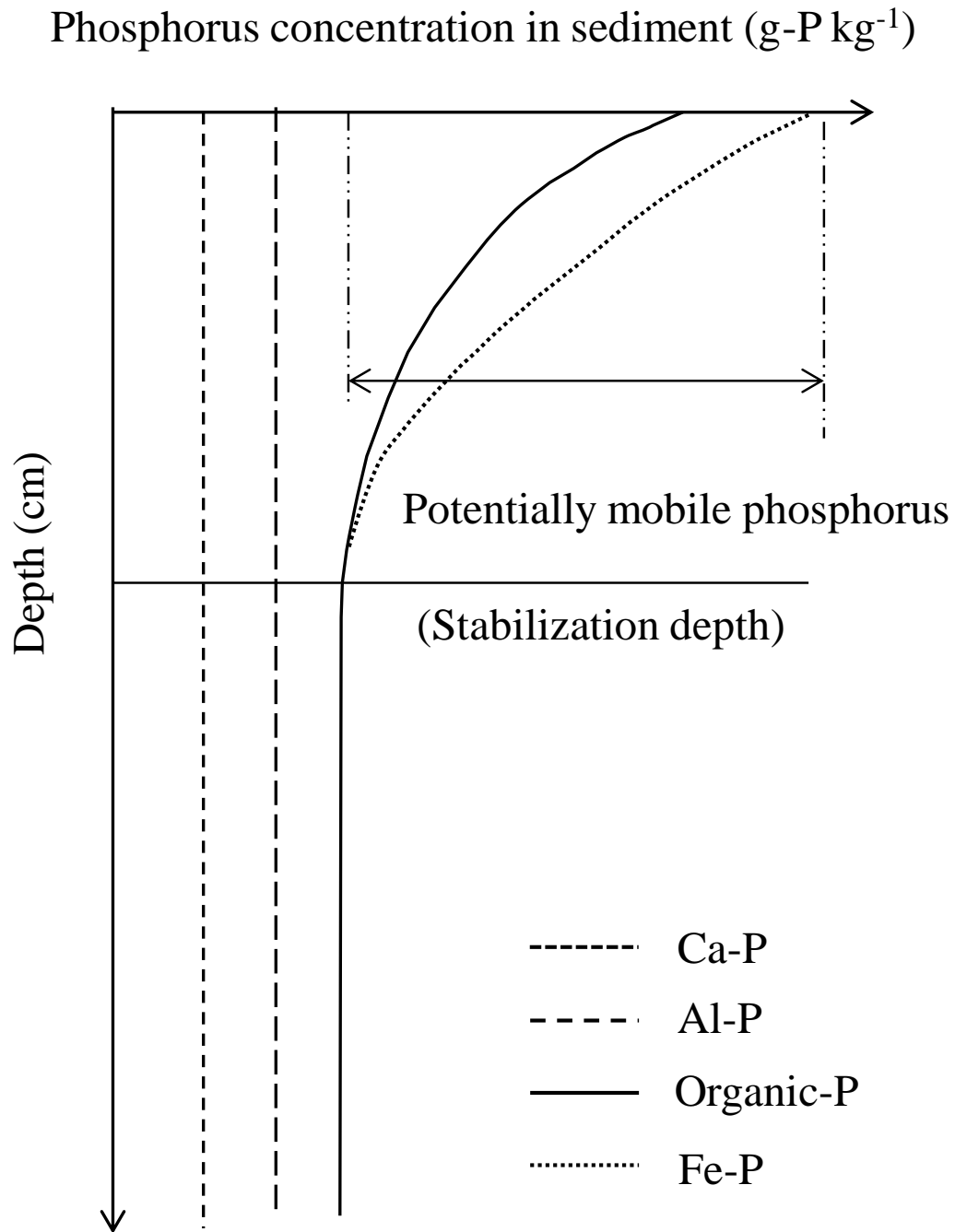


Fig. 1-3 底泥リン濃度の深度分布から見た溶出するリンの模式図
(Carey and Rydin (2011) の図を修正)

1.7 浅い湖沼における課題

リンの外部負荷の低減により一部の湖沼では湖水のリン濃度に低下傾向が見られているが、水深 15 m 未満の浅い湖沼ではリン濃度が低下しない場合が多いことが報告されている（福島，2004）．このような報告例として，北アメリカとヨーロッパの亜熱帯から温帯の範囲に存在する 35 の湖沼においても，外部負荷を削減してから湖水のリン濃度が低下するのに 10-15 年かかったとの報告（Jeppesen et al., 2005）や，デンマークにある 4 つの浅い湖沼において，リンの流入負荷の削減にも関わらず湖水のリン濃度が低下するのに約 20 年かかったとの報告（Søndergaard et al., 2013）がある．この理由は，流入河川等の外部負荷に比べて底泥からのリンの溶出等の内部負荷の方が湖水のリン濃度に与える影響が大きいためだと考えられている（福島，2004；Jeppesen et al., 2005）．実際に，デンマークの Lake Søbygaard において，流入負荷を削減した後でも，13 年間にわたって底泥からリンが溶出し続けたために，湖水のリン濃度が改善しなかったとの報告がある（Søndergaard et al., 1999）．特に，浅い湖沼では数日から数週間という短期間で底層水が嫌気，好気状態を繰り返す（polymictic）特徴がある（Jensen et al., 1992；Grüneberg et al., 2015）ため，底層が嫌気条件の時に底泥から溶出したリンが好気条件時には湖水表層に供給されてしまう（Fig. 1-4）．その結果，底泥からリンの溶出が起きる時期には，外部負荷より内部負荷の方が高くなってしまい（Søndergaard et al., 2013），湖内のリン濃度が流入河川のリン濃度を上回ることがある（Van Hullebusch et al., 2003）．浅い湖沼で polymictic な特徴が見られるのは，弱い風が続くと時には湖内で水温躍層が形成され，底層水に酸素が供給されにくくなるために嫌気状態になるものの，強い風が吹くと水深が浅いために表層から底層の湖水が混合し，底層に酸素が供給されるためである（石川他，1989；Jensen et al., 1992）．

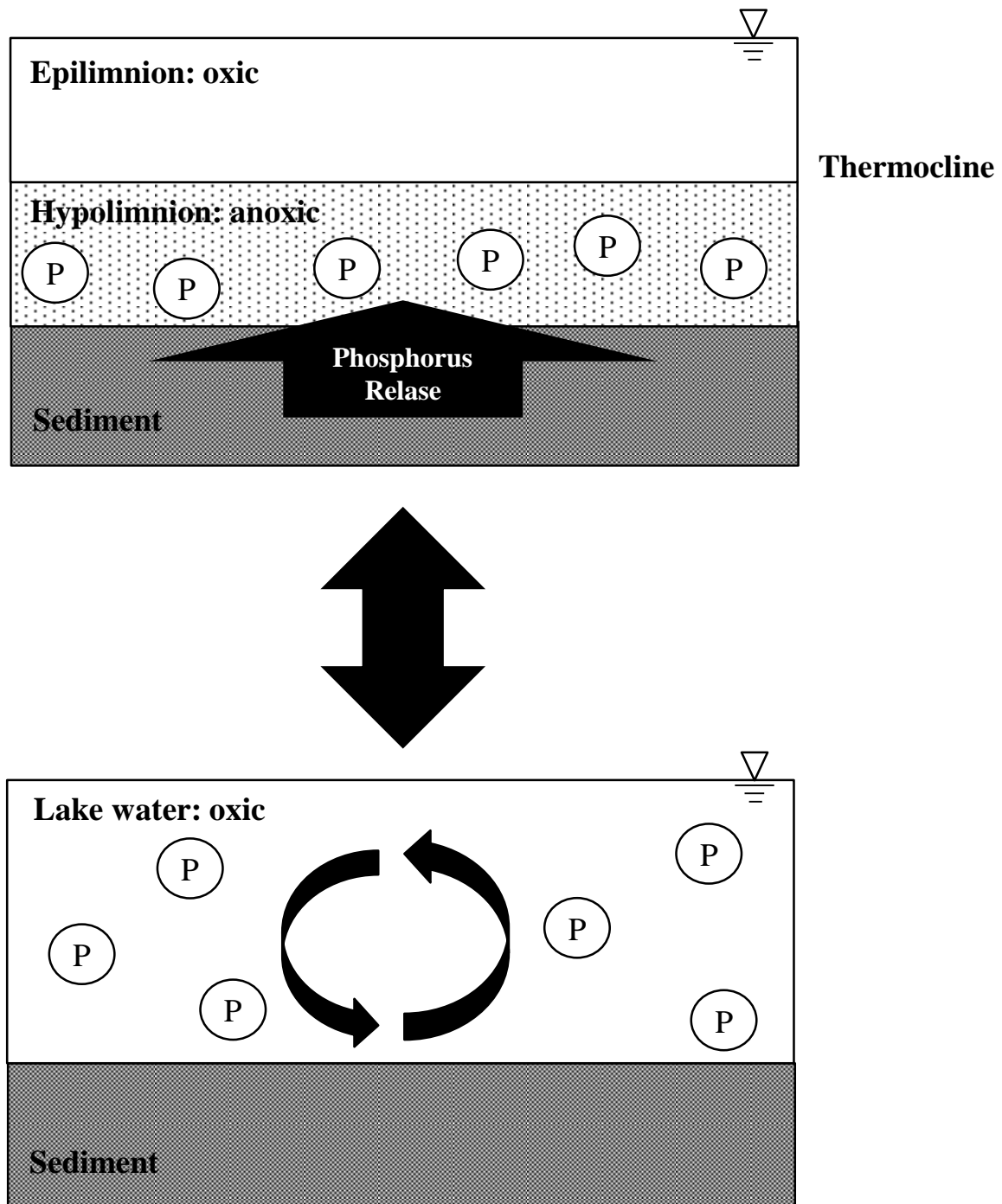


Fig. 1-4 嫌気状態，好気状態の変化に伴うリンの挙動の模式図

このように、内部負荷の影響が強く出る *polymictic* な湖沼のリン濃度を低下させるためには、底泥からのリンの溶出を抑制することが非常に重要であり、効果的な内部負荷対策を検討するためにも、短期間の嫌気条状態における底泥からのリンの溶出機構の解明が望まれる。

1.8 霞ヶ浦における課題

霞ヶ浦は茨城県に位置し、湖面積 220 km²、平均水深 4.0 m と浅く、霞ヶ浦に流入河川のリン濃度は年々低下傾向を示すものの湖内のリン濃度が低下していない湖沼である。霞ヶ浦の湖水の全リン (TP) 濃度の季節変動を見ると、底泥直上 50 cm (以下「底層」) の溶存酸素 (DO) 濃度の低下しやすい夏季に上昇していること (公共用水域データ) から、湖内のリン濃度が低下しない理由として、内部負荷、つまり夏季に底泥からリンが溶出していると考えられている。霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出に関する先行研究でも、霞ヶ浦の底泥に **Fe-P** と **Org-P** が含まれていること (細見・須藤, 1981; Ishii et al., 2010), 霞ヶ浦の底泥を用いた溶出実験により底層が好気条件の時に比べて底層 DO 濃度が低い時に底泥からリンが溶出すること (Ishii et al., 2009) や DO 濃度が 4.0 mg l⁻¹ を下回ると底泥からリンが溶出すること (細見・須藤, 1984), 底泥からのリンの溶出により底泥に含まれるリン濃度が低下すること (Fukushima et al., 2010), 等が確認されている。

夏季の霞ヶ浦は *polymictic* な特徴を持つため、底泥からリンの溶出が起きる時間が短いことが想定される。そのため、霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構については、他の湖沼における先行研究 (Hupfer and Lewandowski, 2005; Carey and

Rydin, 2011; Smith et al, 2011; Doig et al., 2017) と同様に底泥表層から溶出が起きているものと推測される。しかし、霞ヶ浦では、夏季に表層から 5-10 cm 下で間隙水リン濃度が最も高くなること (Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017), 底泥直上水と間隙水のリンの濃度勾配が夏季に一年を通して大きくなること (Ishii et al., 2009), 等が現地観測の結果から確認されているため、夏季に、底泥間隙水リン濃度が最も高くなった深度が起点 (Amirbahman et al., 2013) となって底泥からリンが溶出すると考えられている。

このように、霞ヶ浦の溶出機構が他の湖沼の溶出機構と異なる理由は、底泥間隙水のリン濃度の深度分布や底泥直上水と間隙水の濃度勾配を調査した先行研究 (Ishii et al., 2009; Shinohara et al., 2017) では、底泥からのリンの溶出に関わる底層 DO 濃度 (Wauer et al., 2005; Katsev et al., 2006; Dittrich et al., 2009) や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 (Jensen and Andersen, 1992; Duras and Hejzlar, 2001; Petzoldt and Uhlmann, 2006) に着目していないために、このような特徴が、底泥からリンの溶出した時期に見られるか検証されていないためである。特に、夏季に polymictic な特徴の見られる霞ヶ浦の底泥からのリン溶出機構を解明するためには、底層 DO 濃度や底泥からのリンの溶出を抑制する $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度や水温の変化より底泥からリンの溶出が起きている時期を推定し、その時の底泥間隙水リン濃度の深度分布や底泥直上水と間隙水のリン濃度の濃度勾配を把握することが重要である。

また、底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態を把握することは、外部負荷対策を検討するうえで重要である。一般的には Fe-P や Org-P が溶出に関わる (Hupfer and Lewandowski, 2008; Schauser et al., 2006; Doig et al., 2017) とされているが、溶出するリンの形態は湖沼によって異なることが確認されている (Søndergaard et al., 2003)。浅い湖沼における底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態に関する先行研究を見ると、水深 9 m のスウェーデンの Lake Erken では Fe-P と Org-P

が溶出の起源でとの報告 (Rydin, 2000) がある一方, アメリカのオレゴン州にある水深 2.5 m の Lake Klamath では Fe-P が溶出の起源であること (Wildung and Schmidt, 1973), アメリカのメイン州にある水深 11 m の Upper Hadlock Pond では Org-P が溶出の起源であること (Wilson et al., 2010), 等が報告されている. 霞ヶ浦においても, 底泥に Fe-P や Org-P が含まれていることが先行研究で確認されている (細見・須藤, 1981; Ishii et al., 2010) が, 霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態を調査した研究例は無い. つまり, 霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出に関与するリンの形態を把握するためには, 霞ヶ浦において, 数日や数週間といった短期間の嫌気状態時にどのリンの形態が底泥内で減少するかを把握する必要がある.

1.9 本研究の目的

Polymictic な湖沼における底泥からのリンの溶出機構を解明するためには、数日や数週間といった短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出機構を解明することが必要である。そこで、以上のような、底泥からのリンの溶出に関する研究の動向と polymictic な湖沼における溶出機構の課題を踏まえ、本研究では流入河川の TP 濃度が改善傾向を示すものの底泥からのリンの溶出の影響により湖内 TP 濃度が改善していない、浅く polymictic な湖沼である霞ヶ浦において、以下の内容について明らかにすることで、底泥からのリンの溶出機構を解明することを目的とした。

- 1) 底層水の DO 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化
- 2) 間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響
- 3) 15 日間の短期間の嫌気状態時における底泥からのリンの溶出に関わる深度
- 4) 短期間の嫌気状態時における底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態

なお、各内容の研究方法については以下のとおりである。

1) については、現地観測と室内溶出実験により検討した。まず、先行研究 (Ishii et al., 2009; Shinohara et al., 2017) に準じた現地調査により得られた底層の DO 濃度や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、間隙水リン濃度の深度分布等の変化を基に、夏季の霞ヶ浦において先行研究で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下でリン濃度が高くなる間隙水の深度分布の形成過程について考察した。しかし、数時間から数週間の頻度で底層の嫌気、好気状態が入れ替わる湖沼における月 1 回程度の調査で、どれほど現地の状況を把握できたか疑問が持たれたため、より短期間での変化を把握するための調査を行った。本来であれば、底層の嫌気、好気状態の入れ替わりに伴う現地調査を行うことが望まれる。しかし、現地において底層水の嫌気、好気状態が入れ替

わる時期を予測することが非常に難しいため、現地調査により底層水の嫌気、好気状態の入れ替わりに伴い実施することは非常に困難である。そのため、短期間で嫌気、好気状態の入れ替わりを再現できる室内溶出実験を行った。行った室内溶出実験は、先行研究（Gunnars and Blomqvist, 1997; Ishii et al., 2009）に準じて polymictic な状況を再現した室内溶出実験である。この室内溶出実験により、底泥直上水の DO 濃度、リン濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化について調査し、底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化について考察した。得られた現地調査並びに室内溶出実験の結果を基に、霞ヶ浦における底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化について考察した。

2) については、1) の研究で行った現地調査及び室内溶出実験により検討した。まず、現地調査により得られた底層の DO 濃度や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、間隙水リン濃度の深度分布等の変化を基に、底泥からリンの溶出が起きている時期及び起きていない時期の間隙水リン濃度の深度分布を確認し、その深度分布が溶出に及ぼす影響について考察した。続いて、室内溶出実験により得られた結果を基に、フィックの拡散方程式を用いて底泥表層の間隙水リン濃度を用いる方法と最も高くなった濃度を用いる方法の 2 通りの溶出量を推定し、その 2 つの方法により得られた溶出量の変化と、直上水のリン濃度の変化から算出される溶出量を比較することで、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響について考察した。得られた現地調査並びに室内溶出実験の結果を基に、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響について考察した。

3) については、1) の研究で行った室内溶出実験とは異なる実験により検討した。室内溶出実験を選んだ理由は以下のとおりである。底泥からのリンの溶出に関わる深度は、主に溶出による底泥でのリンの減少量から推定されている（Sondergaard

et al., 1999; Fukushima et al., 2010; Doig et al., 2017). しかし、霞ヶ浦においては、底泥から溶出するリンは底泥に含まれるリンの量に比べて圧倒的に少ない（河合他, 1984）ため、底泥でのリンの減少量の推定精度を確認するには、底泥でのリンの減少量と溶出により増加した直上水のリンの量を比較することが望まれる。しかし、現地調査では絶えず湖水の移動があるため、直上水での増加量を正確に把握することはできない。そのため、底泥と直上水に含まれるリンの量が変化しない室内溶出実験を行った。室内溶出実験は、先行研究（細見・須藤, 1984; Ishii et al., 2009）に準じた 2 週間ほどの嫌気溶出実験とした。なお、実験期間を 15 日に設定した理由は、現地の底層 DO 濃度の及び風速の連続観測の結果から、現地において底層の嫌気状態が 15 日続く可能性が示唆されたためである。また、底泥からの溶出に関わる深度を明らかにするために、溶出実験には 2 cm から 20 cm の範囲で段階的に底泥の厚さに調節した底泥コアを用いた。実験前後の直上水、間隙水、底泥に含まれるリンの量の変化を比較することで、15 日間の嫌気状態が続く時の底泥からのリンの溶出に関わる底泥深度について考察した。

4) については、3) の検討の際に実施した嫌気溶出実験の結果から検討した。15 日間ほど嫌気状態が続く時の底泥からのリンの溶出に関わる底泥の範囲で減少した形態別のリンの量を実験前後で比較し、底泥からのリンの溶出に関与したリンの形態およびそれらの溶出への寄与について考察した。

1.10 本論文の構成

本論文は 6 章で構成されている。第 1 章では本研究の背景を述べ、底泥からのリンの溶出に関わる先行研究の動向と polymictic な湖沼での溶出機構に関する課題を提示したうえで、本研究の目的を示した。

第 2 章では、研究対象湖沼とした霞ヶ浦における湖沼特性や底泥からのリンの溶出に関与する項目、霞ヶ浦における底層の DO 濃度と底泥からのリンの溶出の関係についてまとめるとともに、底層 DO 濃度の連続観測が実施されていない西浦湖心において、底泥からリンの溶出が起きる底層 DO 濃度が維持される持続時間を推定した。

第 3 章では、西浦と北浦において、表面下 50 cm（以下「表層」）と底層の DO 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、水温、リン濃度と間隙水のリン濃度の深度分布の現地調査を行い、底層水の DO 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化について考察した。また、底層の DO 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、水温、リン濃度の推移を基に底泥からのリンの溶出している時期を推定し、溶出が起きている時期及び起きていない時期の間隙水リン濃度の深度分布を把握し、その深度分布が溶出に及ぼす影響を考察した。

第 4 章では、西浦の底泥を用いて polymictic な状況を再現した室内溶出実験により、底泥直上水の DO 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布について調査し、底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水リン濃度の深度分布の変化について考察した。また、フィックの拡散方程式による溶出量の変化と直上水のリン濃度の変化から算出される溶出量を比較することで、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響について考察した。

第 5 章では、複数の厚さに調整した西浦の底泥を用いた 3 週間程度の嫌気溶出実

験により，実験前後の底泥直上水，底泥間隙水，底泥に含まれるリンの変化量から溶出に關与する底泥の深度について考察した．また，溶出に關与した深度の範圍で減少した形態別のリンの量を実験前後で比較することで，底泥からのリンの溶出に關与したリンの形態および溶出への寄与について考察した．

第 6 章では，各章で得られた結論を基に霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構についてまとめ，今後の課題について整理した．

第 2 章

研究対象湖沼の概要

2.1 霞ヶ浦の湖沼特性

霞ヶ浦は茨城県の南東部に位置する西浦，北浦（北浦と鰐川），常陸利根川（常外浪逆浦と常陸利根川）の 3 つから成り立つ湖沼の総称であり，総湖面積は 220 km^2 （西浦： 170 km^2 ，北浦： 36 km^2 ，常陸利根川： 14 km^2 ）と日本で 2 番目に広い湖沼である（Fig. 2-1）．その流域面積（湖面積を除く）は $1,936 \text{ km}^2$ と茨城県の面積のおよそ 3 分の 1 を占め，流域にはおよそ 100 万人が住んでいる．また，霞ヶ浦の平均水深は 4 m と浅く（Fig. 2-2），夏季に底層水が嫌気，好気状態を繰り返す特徴がある．現在の霞ヶ浦の湖水は淡水で，霞ヶ浦流域内外の上・工水や農業用水，ワカサギ等の水産資源に利用されているが，塩害や洪水を防ぐ目的で 1963 年に霞ヶ浦の最下流部に常陸利根川水門が建設されるまでは，海水面の潮汐に伴い利根川經由で塩水が遡上する汽水湖であった．

霞ヶ浦のうち，西浦の湖面積は 170 km^2 と霞ヶ浦の大部分を占め，その流域面積（湖面積を除く）は $1,426 \text{ km}^2$ である．平均水深は 4 m で，湖央部を中心に水深 5.0 m の範囲が広がり（Fig. 2-2），湖心観測所の位置する西浦湖心の水深は 6.0 m 弱である．西浦に流入する主な流入河川は，土浦入に流入する桜川と高浜入に流入する恋瀬川で，その他に大小合わせて 29 本の河川がある．一方，流出河川は常陸利根川の 1 本のみであり，滞留時間は 200 日と長い．西浦の流域の土地利用割合は，水田が約 25 %，市街地が約 17%，畑地が約 15%，ハス田が約 1%であり，その他は

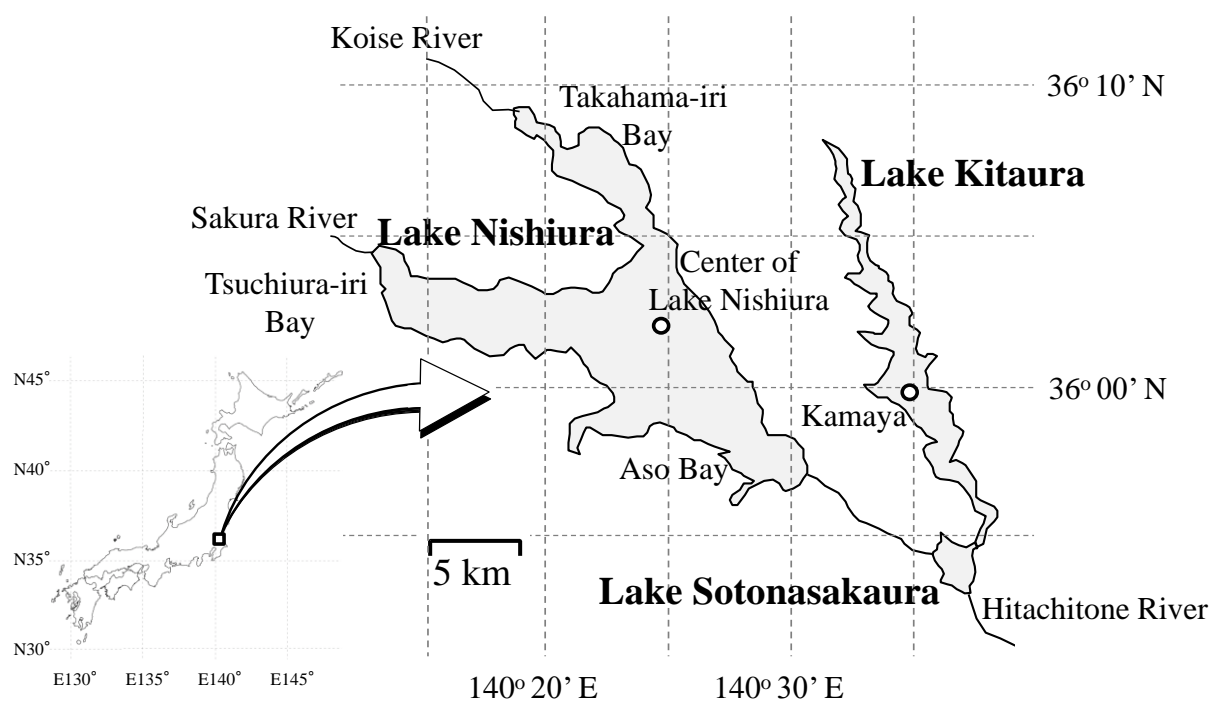


Fig. 2-1 西浦，北浦，常陸利根川の形状および位置

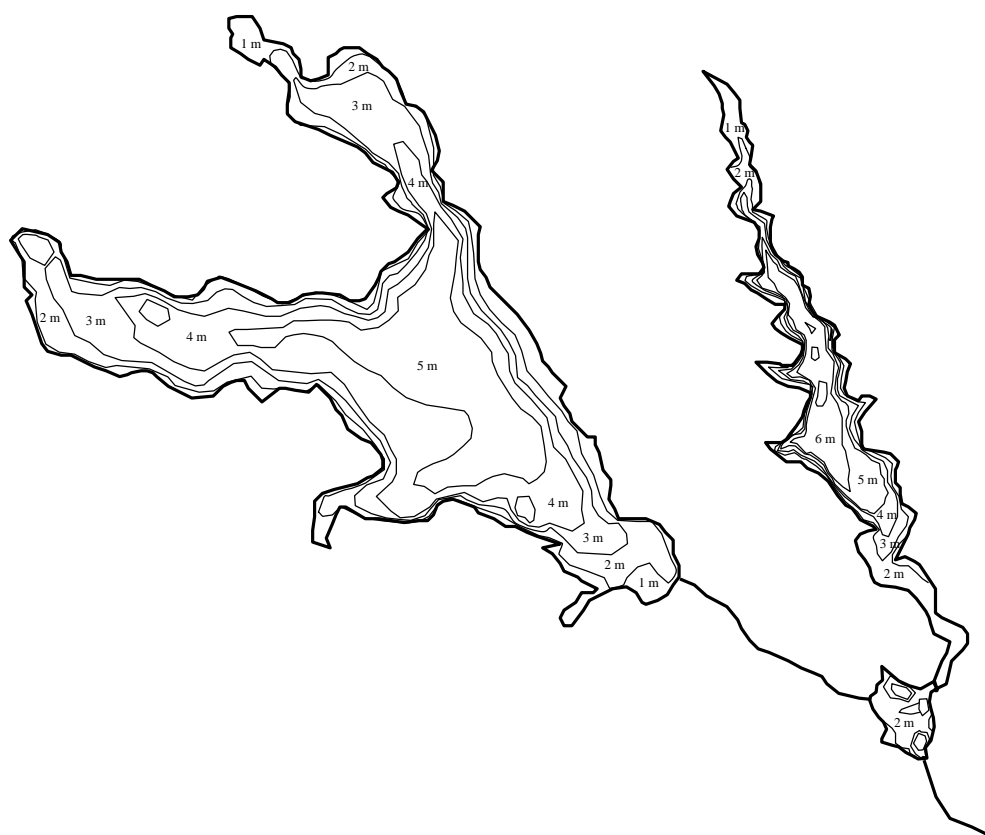


Fig. 2-2 西浦，北浦，常陸利根川の水深分布図

山林等で占められている（茨城県，2012）。

北浦の湖面積は 36 km^2 と西浦に比べて小さく，その流域面積は 378 km^2 である．平均水深は西浦と同じ 4 m で，湖央部を中心に水深 6.0 m の範囲が広がり，北浦の湖心部である釜谷沖観測所のある釜谷沖の水深は約 6.5 m である．北浦の主な流入河川は北浦北部から流入する鉾田川と巴川で，その他に 12 本の河川が流入する．一方で流出河川は鰐川の 1 本のみであり，滞留時間も 160 日と長い．北浦の流域の土地利用割合は，水田が約 15%，市街地が約 17%，畑地が約 24%，ハス田が約 1% となり，その他を山林等が占めている（茨城県，2012）．また，北浦流域は国内有数の養豚地域である（茨城県，2012）。

2.2 流入河川と湖内のリン濃度の変遷

西浦と北浦の流入河川の年平均 TP 濃度は，西浦では 1975 年の 0.72 mg l^{-1} ，北浦では 1985 年の 0.29 mg l^{-1} で最も高くなったが，西浦では 1981 年の 0.36 mg l^{-1} から 2014 年の 0.10 mg l^{-1} ，北浦では 1985 年の 0.29 mg l^{-1} から 2014 年の 0.089 mg l^{-1} と低下傾向が見られている（Fig. 2-3）．その一方，湖内の TP 濃度を見ると，西浦では 1975 年の 0.040 mg l^{-1} から 2002 年の 0.12 mg l^{-1} ，北浦では 1982 年の 0.035 mg l^{-1} から 2008 年の 0.16 mg l^{-1} まで上昇しており，霞ヶ浦の TP 濃度の環境基準である 0.03 mg l^{-1} が一度も達成できていない状況が続いている（Fig. 2-4）。

近年の西浦及び北浦の流入河川の TP 濃度と西浦湖心及び北浦釜谷沖における底泥直上 50 cm （以下「底層」）のリンの経月変化を見ると，Van Hullebusch et al.（2003）で報告されているように，夏季の湖内 TP 濃度が流入河川の TP 濃度を上

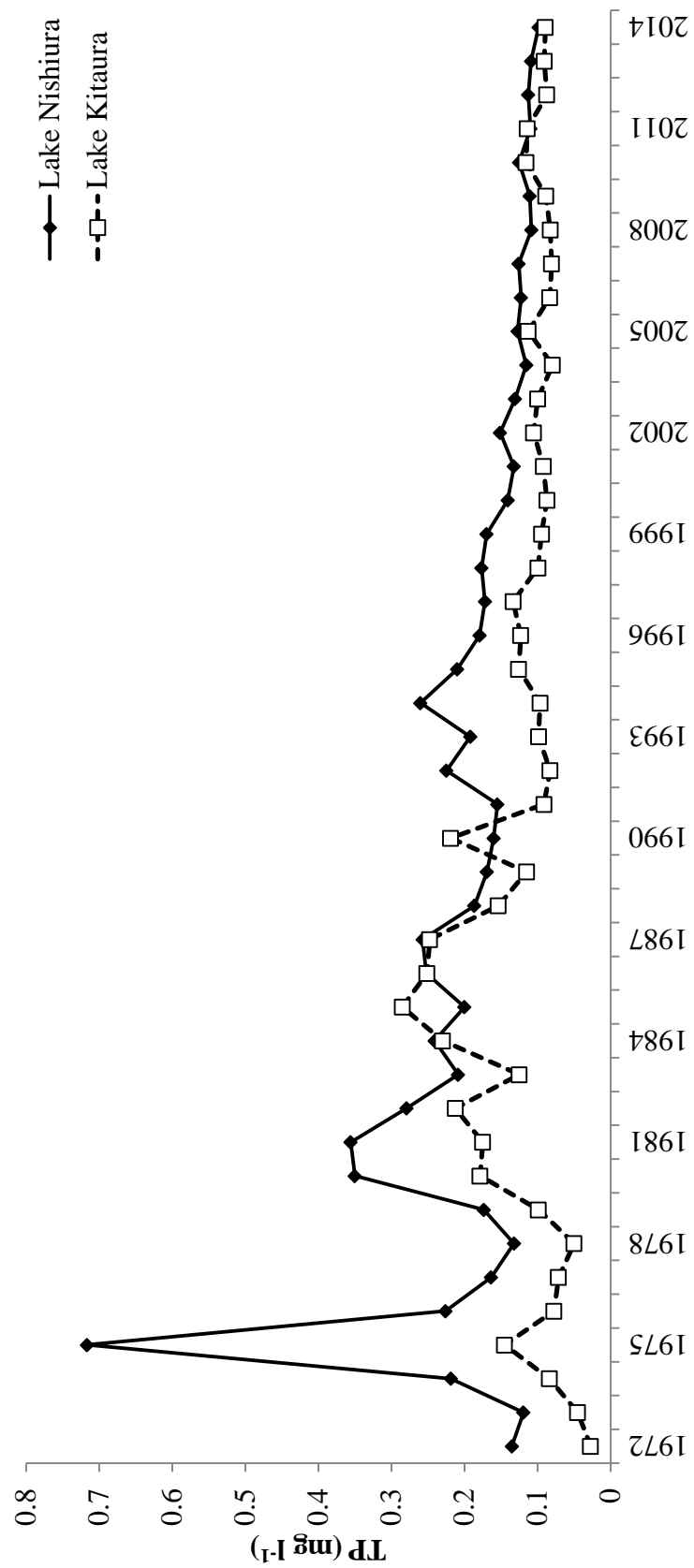


Fig. 2-3 西浦及び北浦流入河川の年平均 TP 濃度の経年変化 (茨城県データ)

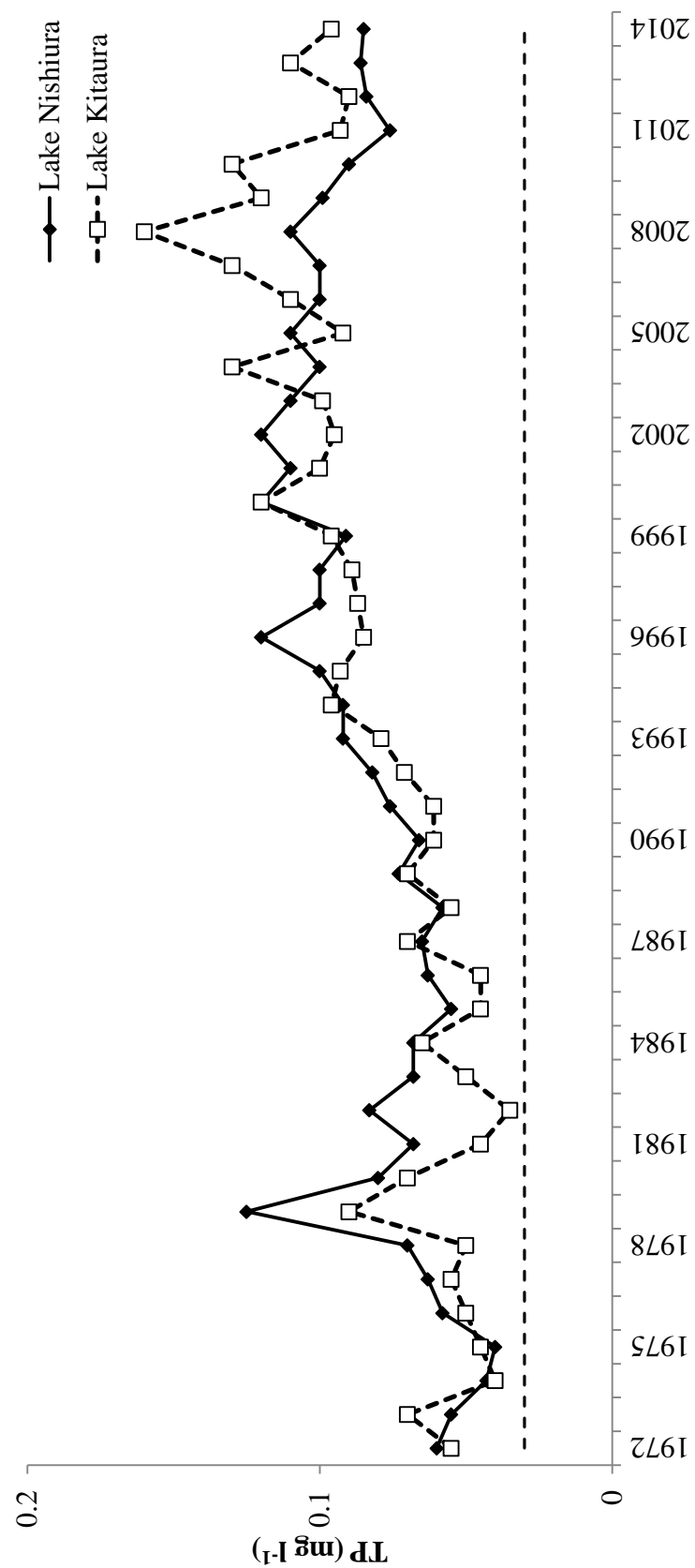


Fig. 2-4 西浦と北浦の環境基準点における年平均 TP 濃度の経年変化（茨城県データ）
（破線は環境基準値の 0.03 mg l⁻¹ を示す）

回ることが西浦湖心と北浦釜谷沖で確認されている (Fig. 2-5, 2-6). 湖内 TP 濃度が流入河川 TP 濃度を上回る主な要因はリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度の上昇によるもので、特に北浦釜谷沖においてその傾向が顕著に見られている. この $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の上昇は底泥からリンが溶出によるものと考えられており、その負荷量は平成 21 年度現在、流入河川からの負荷量の 2 倍以上と見積もられている (茨城県, 2012).

2.3 流入河川と湖内の窒素濃度の変遷

湖内の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、底泥からのリンの溶出を抑制する (Jensen and Andersen, 1992; Duras and Hejzlar, 2001; Petzoldt and Uhlmann, 2006; Hupfer and Lewandowski, 2008) ため、底泥からのリンの溶出を検討するうえで重要な物質である. 流入河川の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度については観測されている河川の数及び調査回数が少ないために、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変わりに全窒素 (TN) 濃度の変遷を Fig. 2-7 に示す. なお、霞ヶ浦の流入河川の TN 濃度に占める $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の割合は 50%以上であることが報告されている (北村他, 2014). 西浦流入河川の TN 濃度は 1980 年で 3.9 mg l^{-1} と最も高くなったが、1972 年から 2014 年の平均値は 3.3 mg l^{-1} であり、TP 濃度のような低下傾向は見られていない. 一方、北浦流入河川の TN 濃度は 1972 年の 0.9 mg l^{-1} から上昇し続け、2007 年には 6.2 mg l^{-1} と最も濃度が高くなった. 北浦流入河川の中でも特に鉾田川の TN 濃度が高く推移しており、2004 年以降の平均 TN 濃度は、鉾田川の除く流入河川では 4.7 mg l^{-1} であるのに対し、鉾田川では 11 mg l^{-1} と他の河川の濃度に比べて 2 倍以上高い濃度で推移している. 鉾田川の TN 濃度が高い理由については、畜産系の窒素負荷が高いこと (茨城県, 2012) や、流域内の水田の窒素浄化機能が低下したため (松森・板橋, 2009) だと報告されて

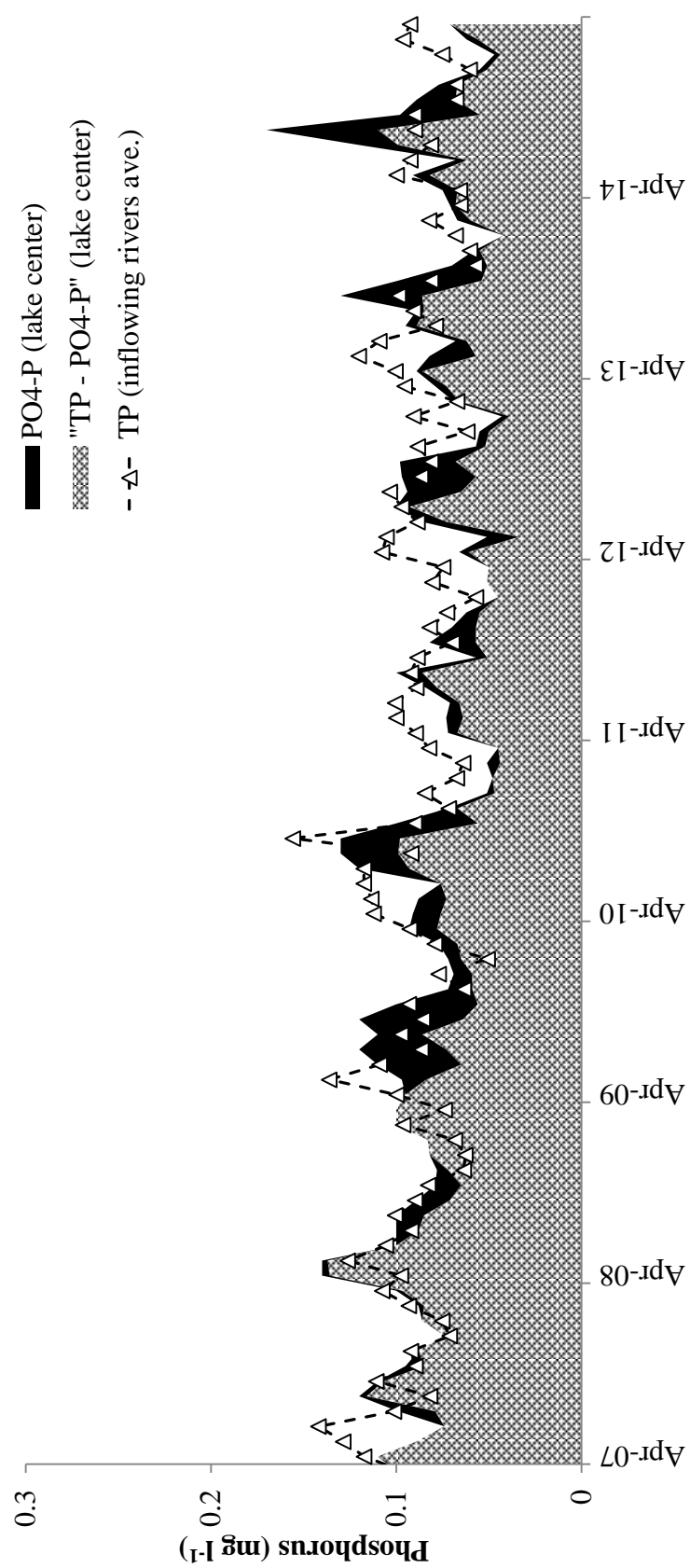


Fig. 2-5 2007年から2014年における西浦湖心と西浦流入河川のリン濃度の経月変化（茨城県データ）

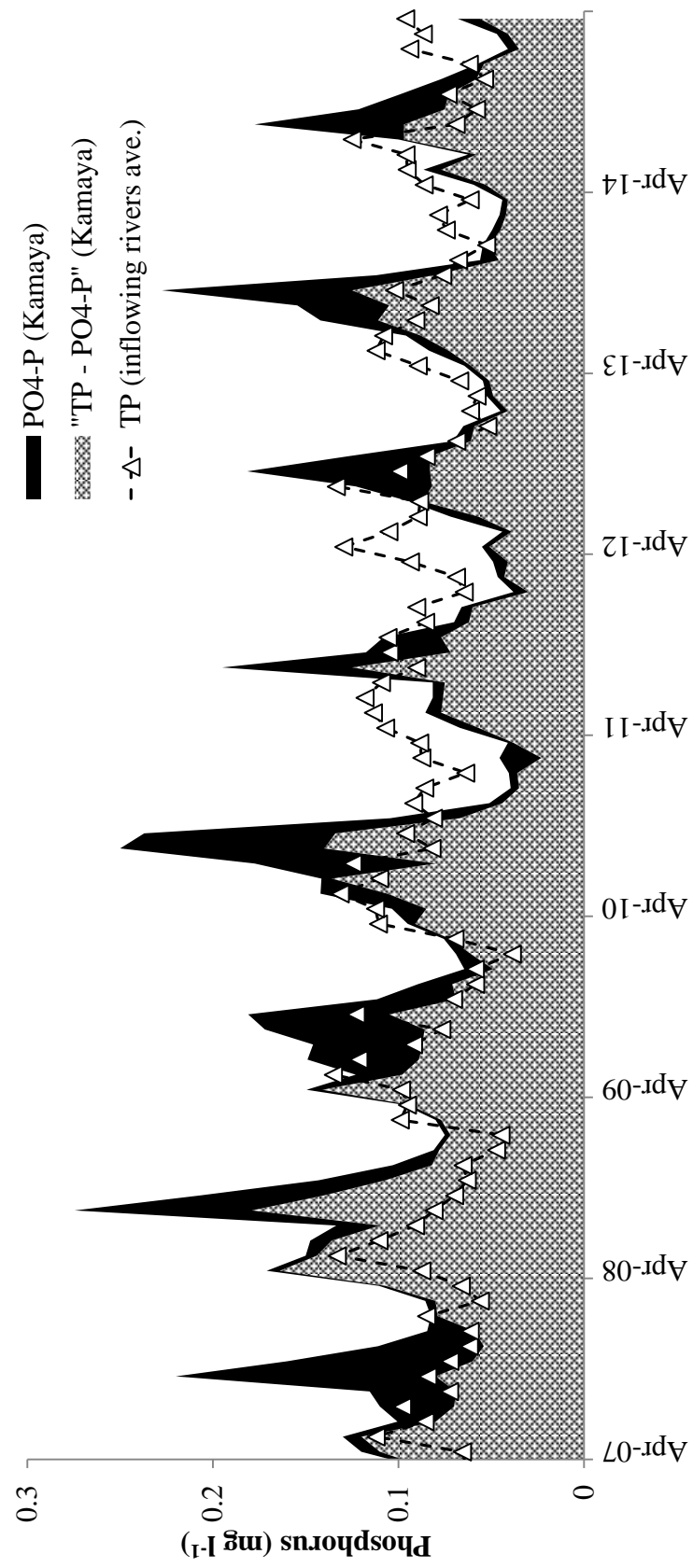


Fig. 2-6 2007年から2014年における北浦釜谷沖と北浦流入河川のリン濃度の経月変化（茨城県データ）

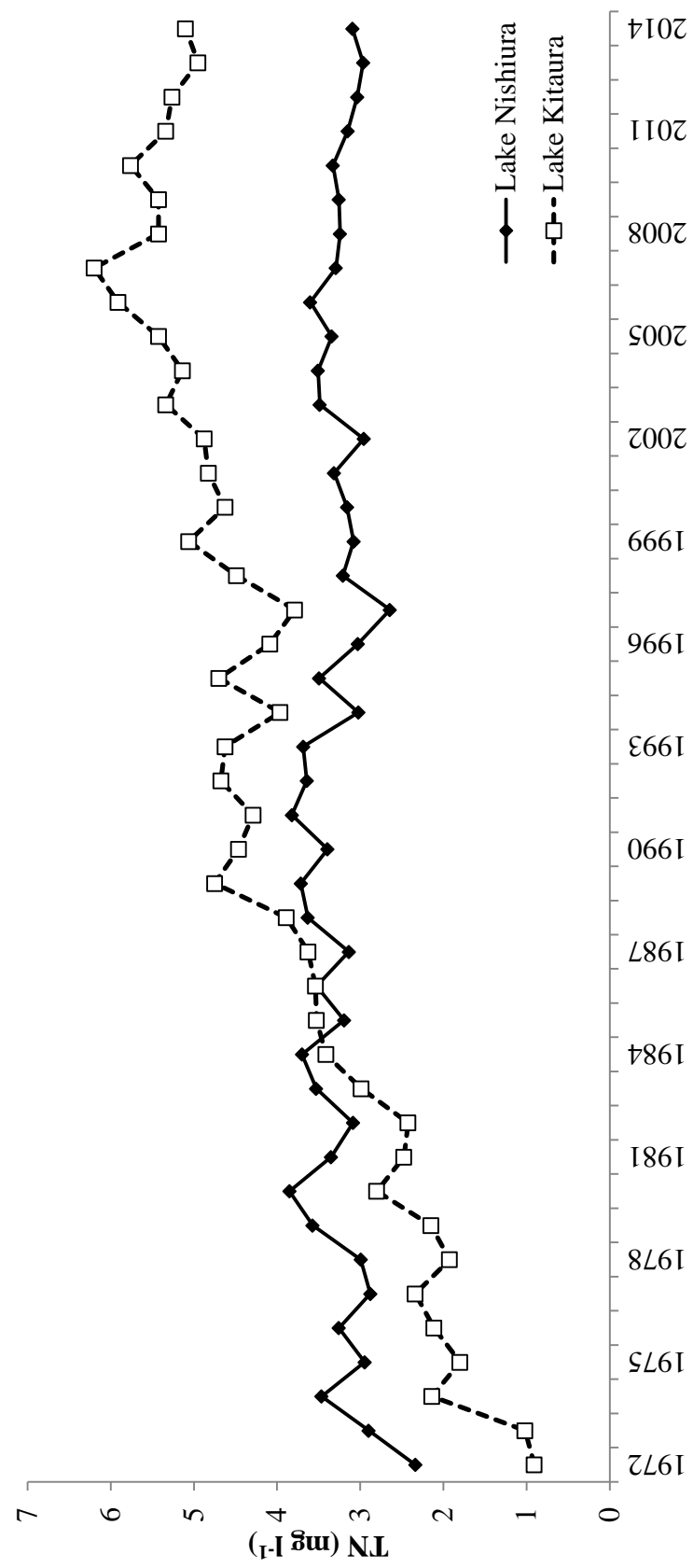


Fig. 2-7 西浦及び北浦流入河川の年平均 TN 濃度の経年変化（茨城県データ）

いる.

西浦湖心と北浦釜谷沖における 2007 年以降の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の経月変化を Fig. 2-8 に示す. 西浦湖心の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は, 0 mg l^{-1} から 0.73 mg l^{-1} の範囲で推移しており, 9 月から 10 月の間に上昇し, 1 月から 5 月といった冬季から春先にかけて 0 mg l^{-1} まで低下する傾向が見られる. 一方, 北浦釜谷沖の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は, 西浦湖心の濃度より高い 0 mg l^{-1} から 2.0 mg l^{-1} の範囲で推移している. これは, 西浦流入河川に比べて北浦流入河川の TN 濃度の方が高いためだと考えられる. また, $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の季節変動を見ると, 西浦湖心と同様に 9 月から 10 月の間に上昇する傾向が見られるが, 特に濃度の高くなった 2010 年以降では 0 mg l^{-1} になる時期が主に 8 月と遅いのが特徴である. 湖水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は脱窒 (Gabriel et al., 2006; 北村他, 2014) や植物プランクトンの取り込み (Glibert et al., 2016) により低下することが知られている. おそらく, 西浦湖心に比べて $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高いために, 0 mg l^{-1} になる時期が遅くなっているものと推測される.

底泥からのリンの溶出を抑制する $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の $0.4\text{-}0.5 \text{ mg l}^{-1}$ (Andersen, 1982; Gabriel et al., 2006) を下回る時期を見ると, 2007 年から 2009 年までは西浦湖心と北浦釜谷沖でほとんどの月で下回っており, 濃度が高くなった 2010 年以降では, 西浦湖心では 4 月から 10 月に, 北浦釜谷沖では 5-9 月から 1 月に下回っていた. つまり, これらの時期には, $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの溶出抑制の効果は小さいものと推測される.

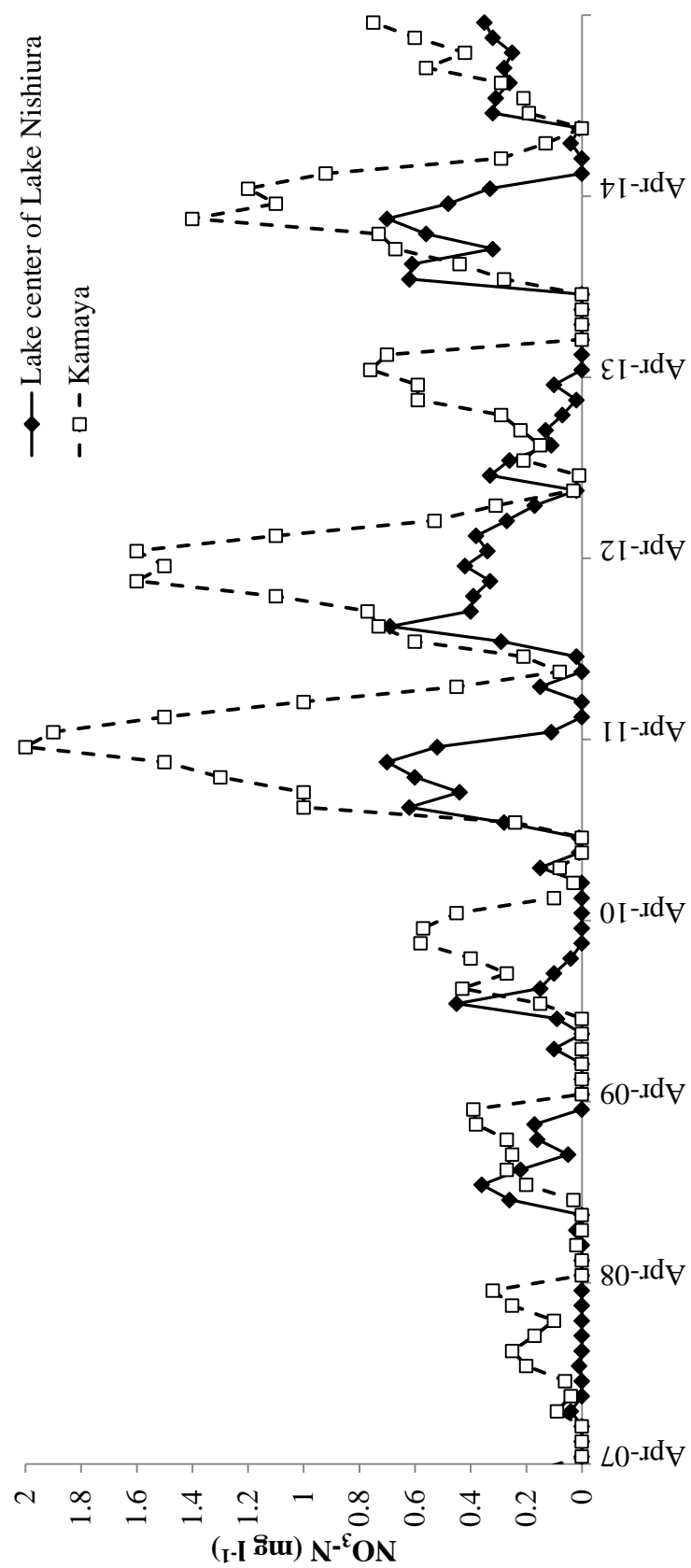


Fig. 2-8 2007 年から 2014 年における西浦湖心と北浦釜谷沖の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の経月変化 (茨城県データ)

2.4 湖水底層の水溫の季節変動

底泥からのリンの溶出に関わる底層の水溫（Jensen and Andersen, 1992; Schauser et al., 2006; Hupfer and Lewandowski, 2008; Wu et al., 2014; Wang et al., 2015）について、西浦湖心と釜谷沖における 2007 年以降の月別平均水溫の季節変動を Fig. 2-9 に示す。西浦湖心の底層の水溫は、8 月に 28.3 ± 1.5 °C と最も高くなり、1 月に 4.9 ± 0.9 °C と最も低くなった。また、北浦釜谷沖で底層の水溫が最も高くなるのは 8 月の 27.8 ± 1.6 °C で、最も低くなるのは 1 月の 5.3 ± 0.8 °C であった。

先行研究で報告されている、Fe-P が溶出する 20 °C（Hupfer and Lewandowski, 2008）を超える月を確認すると、西浦湖心と北浦釜谷沖で共に 6 月から 9 月であった。つまり、主に 6 月から 9 月に底泥からリンの溶出が起きやすくなると考えられる。一方、11 月から 4 月の間では、Fe-P が吸着する 15 °C（Hupfer and Lewandowski, 2008）未満になることから、これらの時期では、底層 DO 濃度が低下しても底泥からのリンの溶出は起きにくくなると推測される。

2.5 西浦におけるリンに関する先行研究

西浦のリンについては、現地の底泥や間隙水のリンの調査、室内溶出実験による底泥からのリンの溶出に関する研究などが 1970 年代後半から行われてきた。これらの研究について以下にまとめる。

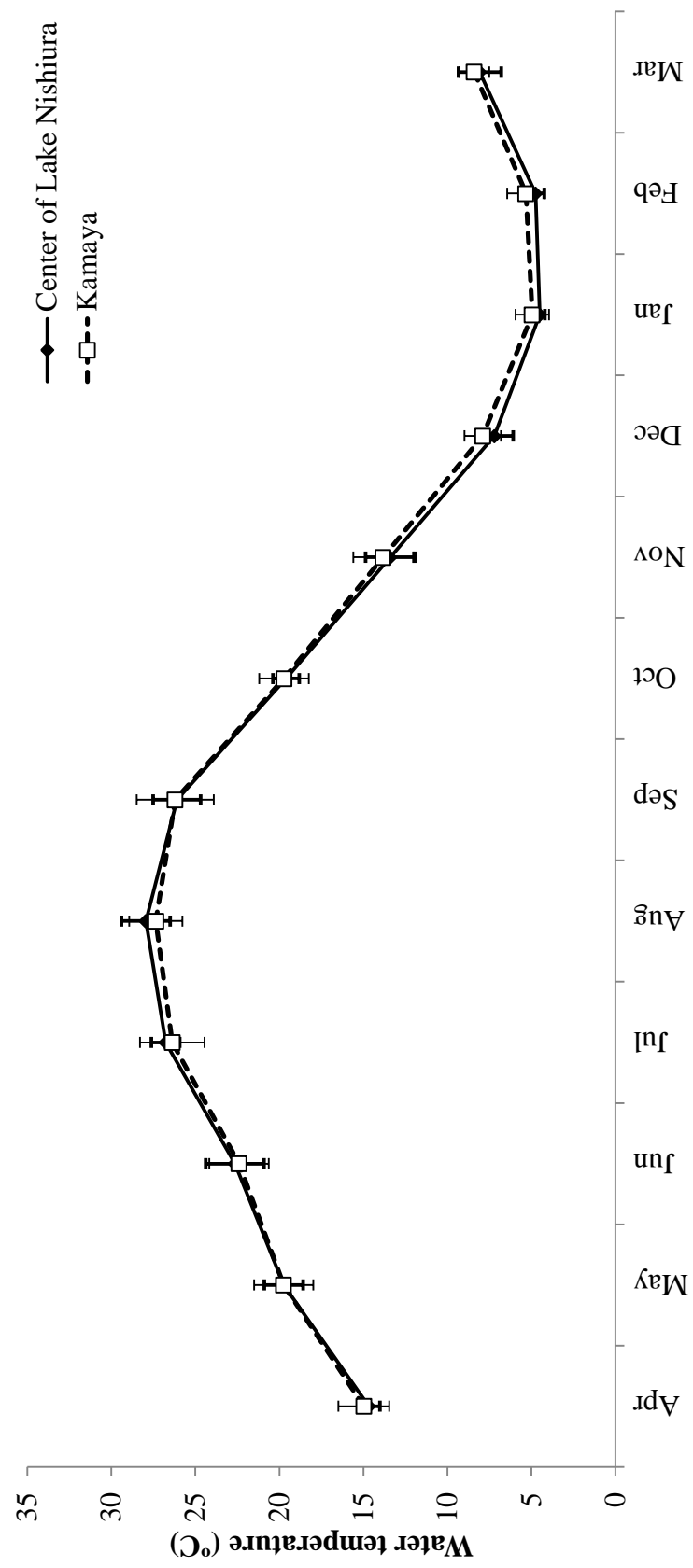


Fig. 2-9 2007年から2014年における西浦湖心と北浦釜谷沖の月別平均水温

底泥の TP 濃度の水平分布については、高浜入、湖心域、土浦入、麻生沖の順に低くなることが報告されており（相崎他，1984; Ishii et al., 2010），特に食用コイの網生簀の直下での底泥 TP 濃度は、湖央部の濃度に比べて 2 倍ほど高いことが確認されている（小松他，2009）．その深度分布については、1976 年の西浦湖心における調査で、0-5 cm 層の 1.06 g-P kg^{-1} から 10-15 cm 層まで濃度が低下し、15 cm 以深ではほぼ一定になることが報告されている（細見・須藤，1979）．後に行われた 1981 年（相崎他，1984）と 2007 年（Fukushima et al., 2010）の調査結果から、表層濃度は 1981 年の 1.2 g-P kg^{-1} ，2007 年の 1.4 g-P kg^{-1} と年々上昇し、濃度が一定になる深度は 1981 年では深度 20 cm 以深，2007 年では深度 50 cm 以深と年々深くなっていることが確認されている．なお、湖心以外の地点においても、表層に比べて下層の方で底泥 TP 濃度が低くなることが報告されている（相崎他，1984）．また、底質堆積速度から推定した底泥の堆積年代を基に、1981 年（相崎他，1984）と 2007 年（Fukushima et al., 2010）の西浦湖心の底泥 TP 濃度の深度分布の結果を比較したところ、底泥からのリンの溶出により 1981 年に比べて 2007 年には底泥 TP 濃度が低下していたことも報告されている（Fukushima et al., 2010）．その一方で、1977 年 10 月から 1978 年 10 月にかけて当時著しく富栄養化が進行していた高浜入りの底泥表層 2 cm 内に含まれる底泥の TP 含有量の季節変動を調査した結果、ほとんど変化が見られなかったことも報告されている（相崎他，1979）．

底泥からのリンの溶出に関わる Fe-P と Org-P については、高浜入りから湖心にかけての地域における底泥表層 0-3 cm を調査した結果、Fe-P と Org-P 濃度の水平分布は湖心に向かうに従い濃度が低下していること、また、西浦湖心の Fe-P 濃度は深度と共に濃度は低下しているが、Org-P 濃度は表層部でわずかに低下する程度であることが報告されている（細見・須藤，1981）．なお、Fe-P 濃度の水平分布は近年でも同様であることが 2006 年の調査により報告されている（Ishii et al., 2010）．

底泥間隙水のリン濃度については、高浜入りで底泥表層の間隙水のリン濃度を 5 日から 9 日間の間に半日から 2 日に 1 度の頻度で調査した結果、時間単位でリン濃度の変動していることが確認されている（河合他, 1981）。また、その深度分布については、夏季の西浦では主に表層から 5-10 cm 下層で間隙水のリン濃度が高くなる傾向が確認されており、湖内 8 地点で夏季の底泥 0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm の底泥間隙水リン濃度を調査した結果、主に 5-10 cm 層で最も濃度が高くなること（Ishii et al., 2010）、西浦湖心における調査の結果、夏季に表層から 5 cm ほどの深さで濃度が高くなること（Shinohara et al., 2017）、等が報告されている。

底泥からのリンの溶出を評価するため、霞ヶ浦の底泥を用いた溶出実験も行われている（細見・須藤, 1984; Ishii et al., 2009）。細見・須藤（1984）は、高浜入りの底泥を用いて、底泥直上水の DO 濃度を 0.2-9.2 mg l⁻¹ の範囲で段階的にコントロールした溶出実験により、DO 濃度が 4.0 mg l⁻¹ を下回ると底泥からリンが溶出し、DO 濃度が低いほど溶出量が多くなることを報告している。また、Ishii et al. (2009) は、2007 年から 2008 年にかけて西浦 4 地点で採取した底泥を用いて、好気状態と嫌気状態を別々に維持した溶出実験の結果、好気状態を維持した底泥に比べて嫌気状態を維持した底泥の方が底泥からのリンの溶出が多かったこと、また、嫌気状態を維持した条件では湖心域の底泥から最もリンが溶出したことを報告している。

2.6 北浦におけるリンに関する先行研究

北浦における底泥の TP 濃度の水平分布については、湖内 6 地点で調査した結果、底泥表層の TP 及び Fe-P 濃度は銚田川、巴川が流入する北部から下流部に向かう

につれ低下すること、また、それらの濃度は下層ほど低下することが報告されている (Ishii et al., 2010). また、底泥間隙水のリン濃度については、夏季に湖内 8 地点で深度分布を調査した結果、西浦と同様に主に 5-10 cm 層で濃度が高くなることが報告されている (Ishii et al., 2010).

底泥からのリンの溶出実験を実施した先行研究では、北浦 3 地点で採取した底泥を用いて、好気状態と嫌気状態を別々に維持した溶出実験の結果、西浦と同様に好気状態を維持した底泥に比べて嫌気状態を維持した底泥の方がリンの溶出が多くなるが、銚田川および巴川が流入する河口部では湖水に含まれる $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高いために嫌気状態にしても底泥からリンが溶出しないことが報告されている (Ishii et al., 2009).

このように、北浦での先行研究は西浦に比べて少ないものの、北浦における底泥のリンの特徴は西浦と概ね同様であることが報告されている。

2.7 霞ヶ浦での底層 DO 濃度と底泥からのリンの溶出の関係

霞ヶ浦における底層 DO 濃度と底泥からのリンの溶出の関係については、過去の溶出実験により DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} を下回ると底泥からリンの溶出が起こることが報告されている (細見・須藤, 1984). しかし、現地の観測結果を基に底泥からリンが溶出する底層 DO 濃度について検討されたことは無いため、茨城県 (茨城県霞ヶ浦環境科学センター) の 2011 年度から 2015 年度までの 5 年間の観測結果を基に西浦湖心と北浦釜谷沖において底泥からリンが溶出し始める底層 DO 濃度について検討した。

西浦湖心と北浦釜谷沖における底層の DO 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を見ると、底

層 DO 濃度が低下する時期に底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が上昇する傾向が見られた (Fig. 2-10). しかし, 底層 DO 濃度が低下していない時期 (例えば北浦釜谷沖の 2014 年 3 月) にもわずかながら底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が検出されているため, 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の推移のみでは底泥からリンが溶出し始める底層 DO 濃度を推定することが難しい. そこで, 以下の条件を満たす時に底泥からリンが溶出し始めるとし, その時の底層 DO 濃度を確認した.

1) 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が流入河川の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を上回る.

2) 表層と底層の DO 濃度の差が 1.0 mg l^{-1} 以上ある.

1) の条件は, 底泥からリンが溶出すると流入河川の濃度を上回る (Van Hullebusch et al., 2002) ことから設定した. また, 2) の条件は, 底層が嫌気状態になった後に好気条件になっても底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなってしまうため, 底層が好気条件になりにくい時, つまり表層と底層の DO 濃度に差があることを条件とした.

まず, 西浦と北浦の流入河川の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を, 2004 年から 2014 年の公共用水域データを基に流量を考慮した加重平均を用いて算出した結果, どちらの湖沼においても約 0.02 mg l^{-1} となり, ほとんど季節変動が無かったことが確認された. そこで, 表層と底層の DO 濃度の差が 1.0 mg l^{-1} 以上あり, 底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 0.02 mg l^{-1} を超え始めた月の底層 DO 濃度の平均値を算出すると, 西浦湖心で 5.2 mg l^{-1} , 北浦釜谷沖で 3.8 mg l^{-1} となった. 月 1 回の観測結果からの推定値であることを考慮すると, この濃度は細見・須藤 (1984) で報告されている 4.0 mg l^{-1} とほぼ同等と考えられる. つまり, 現地においても底層 DO 濃度がおよそ 4.0 mg l^{-1} を下回ると, 底泥からの溶出が起き始めると考えられる. また, 両地点における底泥からリンの溶出が起き始める底層 DO 濃度を比較すると, 北浦の方が低い濃度であった. 北浦釜谷沖で底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高く推移していることを考慮すると, 北浦釜谷沖では, 西浦湖心に比べて高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ による影響で底泥からのリンの溶出が抑

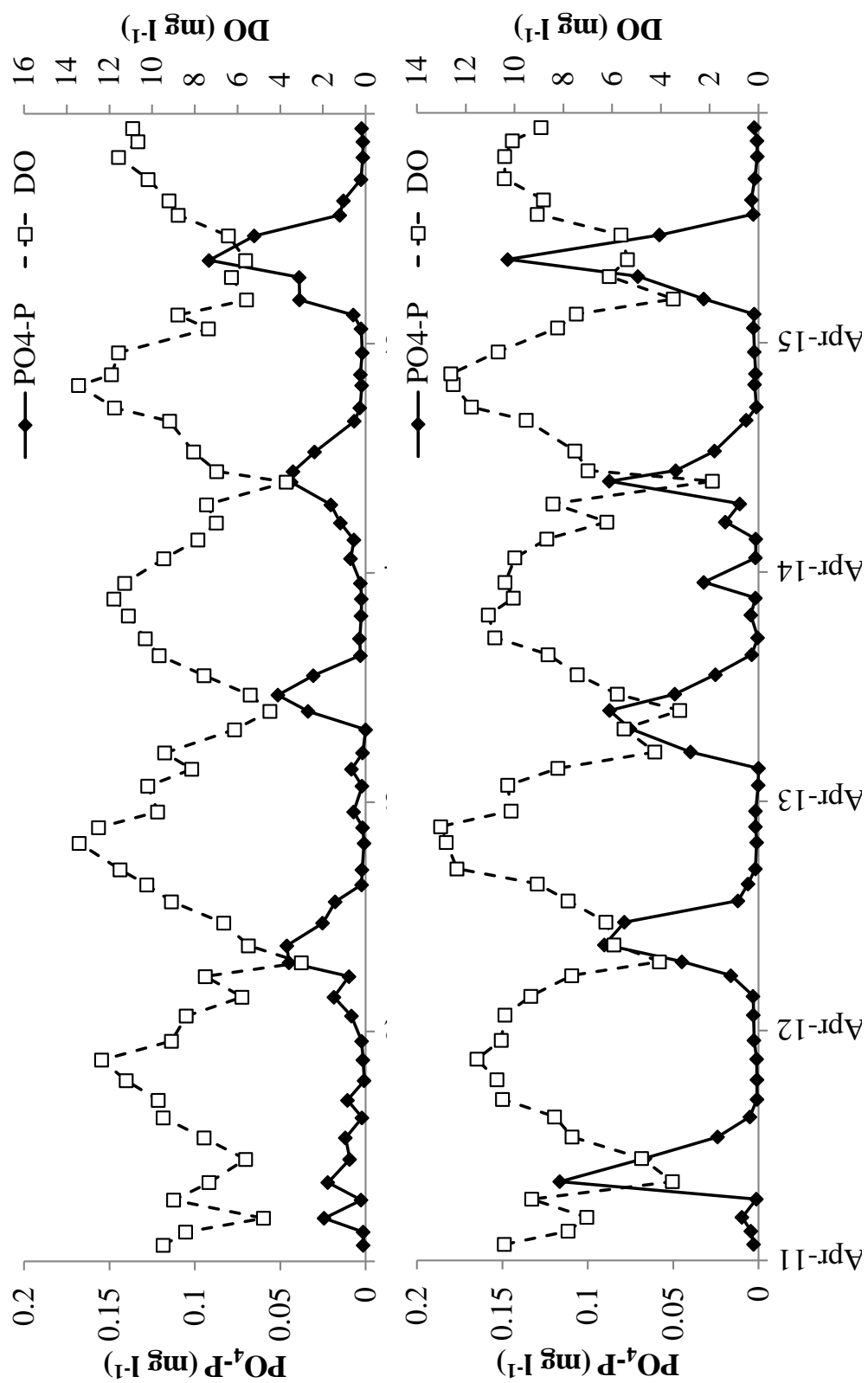


Fig. 2-10 西浦湖心（上）及び北浦釜谷沖（下）における、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と DO 濃度の関係
(茨城県霞ヶ浦環境科学センターデータ)

制されていることが示唆される。

一方で、湖水の酸素は主に底泥表面で消費されるため、底泥に近いほど DO 濃度が低いことが想定される。そこで、西浦湖心において、1.0 m 間隔の鉛直方向の湖水 DO 濃度と底泥から数 cm 上 (DO センサーの先端のカバーが底についた深度；以下「底泥直上」) の DO 濃度が同時に測定されている、国立環境研究所の観測結果 (国立環境研究所 (2016) 霞ヶ浦データベース : <http://db.cger.nies.go.jp/gem/inter/GEMS/database/kasumi/>) を基に、表層と 1.0 m 間隔で測定した最下層の DO 濃度の差が 1.0 mg l^{-1} 以上ある時期の、最下層と底泥直上の DO 濃度の差を確認した。該当した時期の DO 濃度差を Fig. 2-11 に示す。その結果、夏季ほど DO 濃度の差が大きくなることが確認された。そこで、 $\text{NO}_3\text{-N}$ や水温により底泥からのリンの溶出が抑制されにくい 6 月から 9 月にだけに着目して DO 濃度の差を求めると平均で 0.9 mg l^{-1} であった。つまり、底泥からリンが溶出しやすい時期には、底泥直上の DO 濃度の方が 0.9 mg l^{-1} ほど低くなること考えられる。この結果と底泥からリンの溶出が起き始める底層 DO 濃度の結果を合わせると、底泥直上の DO 濃度が西浦では 4.3 mg l^{-1} 、北浦では 2.9 mg l^{-1} まで低下すると底泥からリンの溶出が起き始めることが推測される。

2.8 西浦湖心における嫌気状態の持続時間の推定

底層の嫌気状態が続く期間を把握することは、底泥からのリンの溶出を評価するうえで重要である。しかし、北浦釜谷沖の底層 DO 濃度は 1 時間間隔で連続観測されているものの、西浦湖心では底層 DO 濃度の連続観測が継続して実施されていないため、底層 DO 濃度の低い期間がどれほど続くか不明である。そこで、先行研究

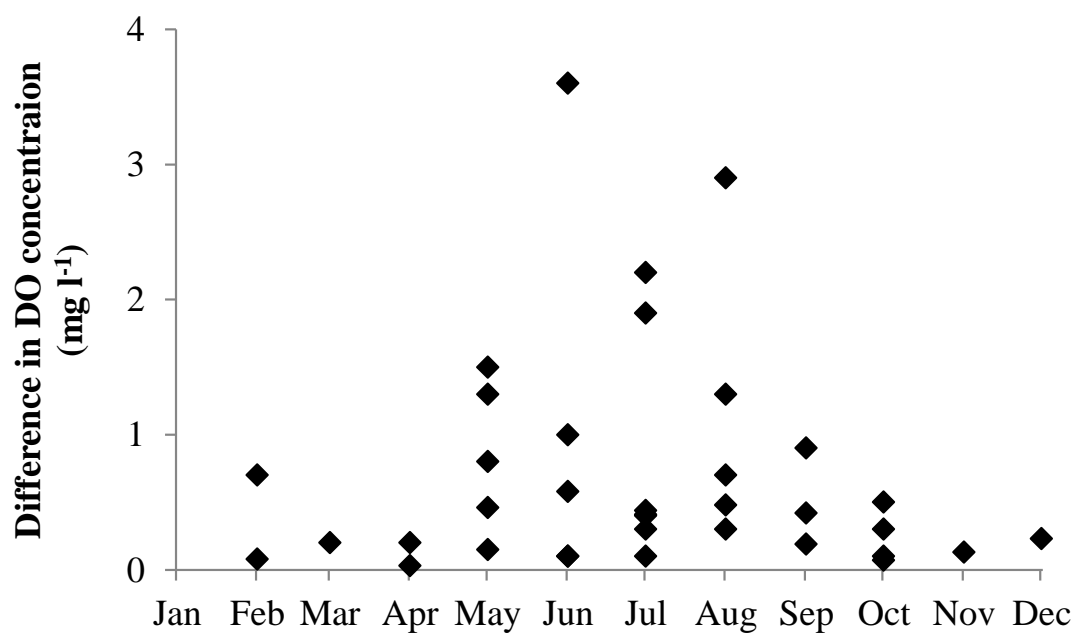


Fig. 2-11 1.0 m 間隔で測定した最下層の DO 濃度と底泥直上の DO 濃度の差
(国立環境研究所 (2016) 霞ヶ浦データベース)

で報告されている知見を基に、西浦湖心における底層の嫌気状態の持続時推間を推定した。

西浦湖心における底層の DO 濃度の連続観測の先行研究には、石川他（1989）や小松他（2010）がある。石川他（1989）では、1988 年 8 月 1 日から 8 日に西浦湖心観測所で水深 5.5 m の底層 DO 濃度を 1 時間ごとに、底層のリン濃度を 12 時間ごとに測定した結果、8 月 6 日から 8 月 8 日にかけて底層 DO 濃度はおよそ 0 mg l^{-1} まで低下し、細見・須藤（1984）での溶出実験と同様に底層 DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} を下回った時点でリン濃度が上昇したことが報告されている。また、小松他（2010）では、2007 年 6 月から 9 月にかけて、西浦で底層 DO 濃度を 15 分間隔で観測した結果、8 月 17 日に西浦湖心を含む広い範囲で貧酸素水塊が確認されたことを報告している。

西浦湖心で底層 DO 濃度が低下する要因については、上記の 2 つの研究で以下のように報告されている。まず、夏季の霞ヶ浦の湖上風の主な特徴として、午前中の風速は 2 m s^{-1} 程度であるが、午後から夜間にかけて $4\text{-}7 \text{ m s}^{-1}$ の風速になる（石川他，1989）。このような状況下では、日射が強く、風の弱い午前中に水温躍層が形成され一時的に底層 DO 濃度は低下するものの、午後から夜間にかけて起こる湖水表層の冷却と、強い風が吹くことで水温躍層が消失し底層 DO 濃度も回復する（石川他，1989）。しかし、午後からの湖水表層の冷却が不十分な場合や弱い風が続く場合には、形成された水温躍層は消失しないうえ、水深 1 m 付近に新たな水温躍層が形成されて、水温躍層が 3 層になる（小松他，2010）。この状況になると底層に酸素が供給されにくくなり、長期間にわたって底層 DO 濃度が低いまま維持されると考えられる。なお、底層に酸素が供給されない場合の底層水の DO 濃度の低下速度は、石川他（1989）では $1.8\text{-}3.1 \text{ mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 、小松他（2010）では $2\text{-}4 \text{ mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ と報告されている。この低下速度より、底層に酸素が供給されない場合に、底層水

が好気状態から底層 DO 濃度が 0 mg l^{-1} になる時間を計算すると 2-4 日となる．また，底層 DO 濃度が低下していない期間には風速 5 m s^{-1} 以上の風が吹いていたのに対し，低下した期間には 5 m s^{-1} を超す風がほとんど吹いていない(石川他, 1989)ことから，風速 5 m s^{-1} 以上の風が数日間吹かないことが，底層が貧酸素化する条件の一つと推測される．また，小松他(2010)では，霞ヶ浦の貧酸素水塊は，西浦と北浦を含むほぼ全域で同様に形成される可能性を示唆している．

このように，西浦湖心の底層が嫌気化する機構については概ね把握されている．そこで，これらの先行研究の結果を基に，北浦釜谷沖における 2005 年から 2014 年の 7 月から 9 月の底層 DO 濃度の連続観測データ（水資源機構データ：利根川下流総合管理所）を基に，西浦湖心における嫌気状態の持続時間を推定した．推定には，北浦釜谷沖の底層 DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} 未満になる時期の西浦湖心の風速を確認し，北浦釜谷沖と同様に貧酸素化する可能性の有無を検討した．

2005 年から 2014 年の 7 月から 9 月の 1 時間毎の釜谷沖における底層 DO 濃度の変化を見ると，底泥からリンが溶出する条件である 4.0 mg l^{-1} 未満になることが毎年確認されている (Fig. 2-12, 13)．このデータの中で，底層 DO 濃度が 2 時間以上 4.0 mg l^{-1} を上回らない期間を嫌気期間とし，嫌気期間が 1 日以上続いた回数を数えると合計 53 回あった (Table 2-1)．それらの嫌気期間の平均持続時間は約 69 時間（およそ 3 日間）であり，1 週間（168 時間）以上続いたのは合計 4 回，最も長く続いたのは 2011 年 8 月 4 日 17:00 から 8 月 19 日 9:00 までの 353 時間（約 15 日間）であった．また，これらの嫌気期間内における釜谷沖観測所の風速は平均 2.9 m s^{-1} で，底層 DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} を上回った時の風速は平均で 5.5 m s^{-1} であった．この結果は，底層 DO 濃度が低下していない期間には風速 5 m s^{-1} 以上の風が吹いていたのに対し，低下した期間には 5 m s^{-1} を超す風がほとんど吹いていない結果（石川他, 1989）と類似していることから，西浦湖心と北浦釜谷沖における

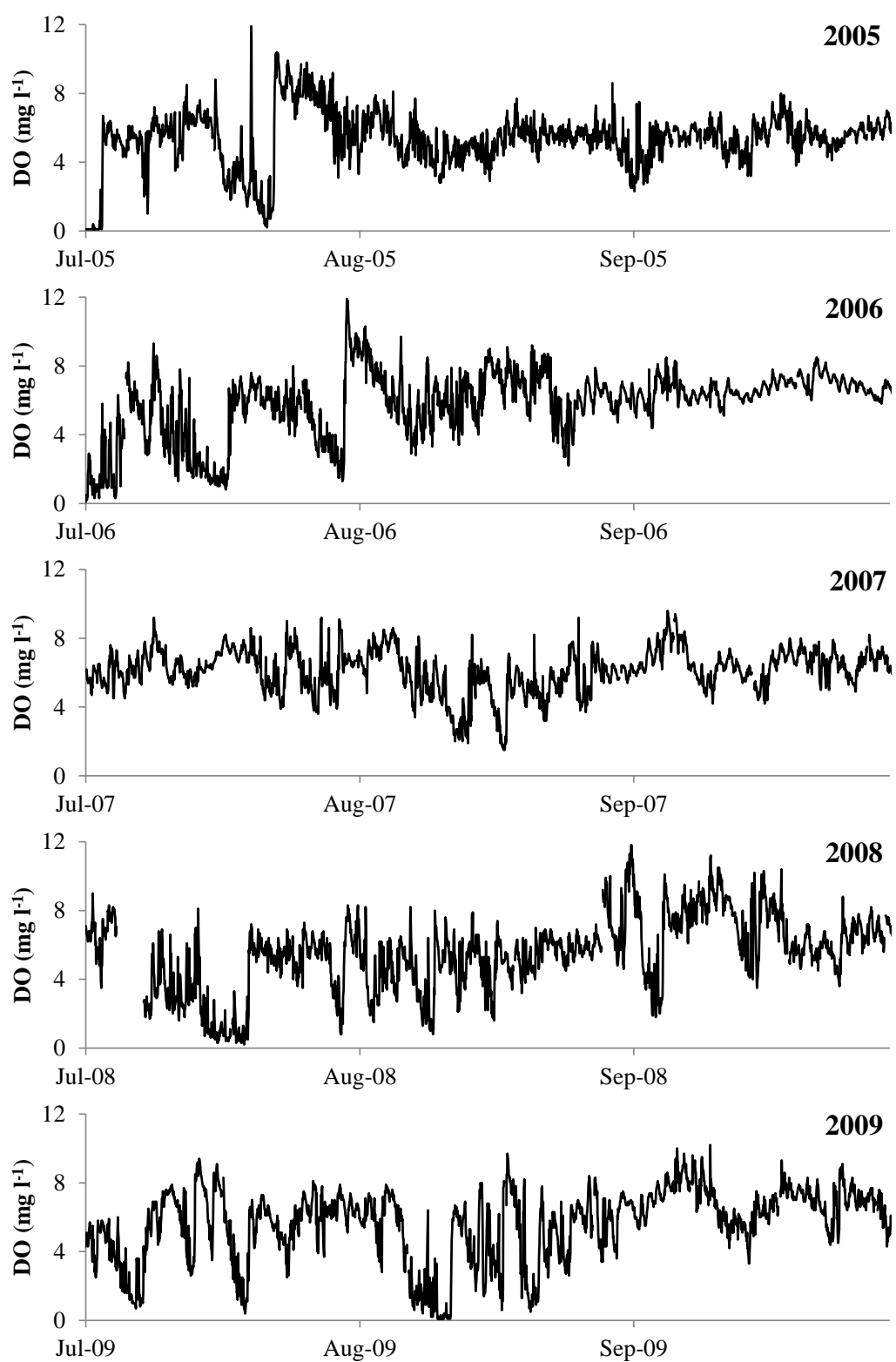


Fig. 2-12 2005年から2009年の7-9月における北浦釜谷沖の底層 DO 濃度の変化
(水資源機構データ)

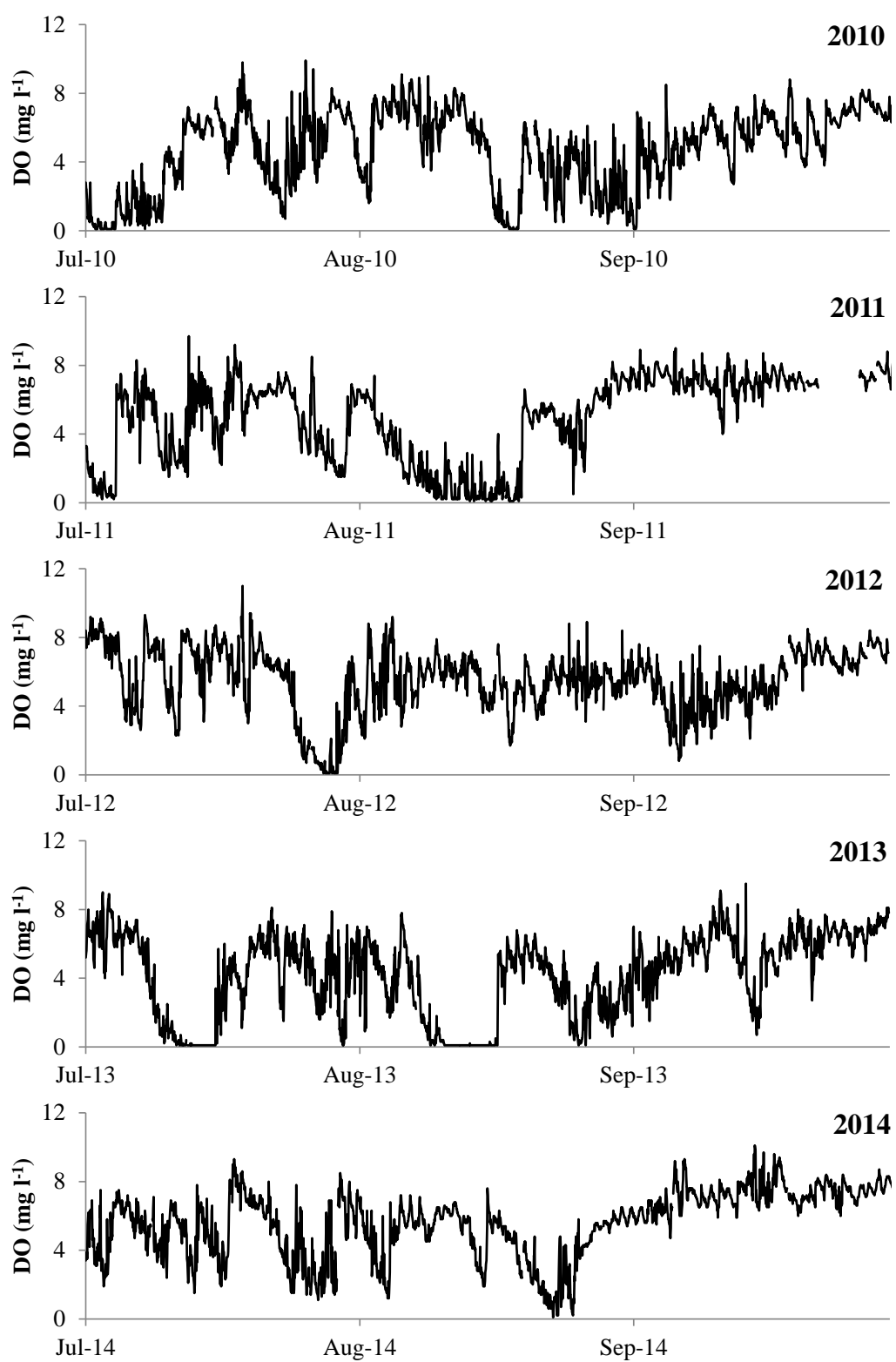


Fig. 2-13 2010年から2014年の7-9月における北浦釜谷沖の底層 DO 濃度の変化
(水資源機構データ)

Table 2-1 釜谷沖において嫌気期間が 1 日以上続いた期間とその持続時間,
平均風速, 嫌気期間直後の平均風速 (水資源機構データ)

年	期間					持続時間 (h)	平均風速 (m s ⁻¹)	嫌気期間直後の風速 (m s ⁻¹)
2005	7/1	0:00	-	7/2	21:00	46	3.0	8.4
	7/16	10:00	-	7/18	12:00	51	1.8	3.8
	7/19	19:00	-	7/22	7:00	61	3.3	7.0
	8/31	11:00	-	9/3	1:00	63	2.1	3.1
2006	7/1	0:00	-	7/4	14:00	87	3.5	5.1
	7/12	10:00	-	7/17	8:00	119	2.7	3.8
	7/27	15:00	-	7/30	5:00	63	2.9	4.0
2007	8/10	19:00	-	8/12	15:00	45	3.1	6.1
	8/16	5:00	-	8/17	15:00	35	2.4	5.3
2008	7/9	22:00	-	7/12	8:00	59	3.3	3.4
	7/13	20:00	-	7/19	10:00	135	2.8	7.8
	7/28	19:00	-	7/30	4:00	34	2.8	2.7
	8/1	19:00	-	8/3	5:00	35	2.9	3.5
	8/7	11:00	-	8/9	11:00	49	2.7	7.9
	8/15	4:00	-	8/16	8:00	29	2.8	4.4
	9/2	19:00	-	9/4	7:00	37	3.4	5.9
2009	7/4	19:00	-	7/7	18:00	72	3.0	5.6
	7/17	20:00	-	7/19	11:00	40	2.2	8.7
	8/6	9:00	-	8/8	14:00	54	3.2	4.3
	8/8	18:00	-	8/11	9:00	64	3.6	9.9
	8/16	4:00	-	8/17	5:00	26	4.1	5.3
	8/19	17:00	-	8/21	7:00	39	3.1	5.9
2010	7/1	0:00	-	7/9	21:00	214	2.8	9.7
	7/10	18:00	-	7/11	23:00	30	2.4	7.0
	7/21	19:00	-	7/23	17:00	47	1.8	2.7
	7/31	18:00	-	8/2	6:00	37	2.1	3.3
	8/15	19:00	-	8/19	11:00	89	2.0	6.1
	8/22	16:00	-	8/24	6:00	39	1.4	1.0
	8/27	0:00	-	8/29	17:00	67	1.2	0.0
	8/29	23:00	-	9/1	8:00	58	1.0	0.0
2011	9/3	11:00	-	9/4	12:00	26	1.5	4.7
	7/1	0:00	-	7/4	10:00	83	4.3	7.7
	7/9	5:00	-	7/10	16:00	36	3.7	5.3
	7/10	20:00	-	7/12	6:00	35	3.8	4.3
	7/26	23:00	-	7/30	14:00	88	2.9	4.5
2012	8/4	17:00	-	8/19	9:00	353	3.7	14.0
	7/24	15:00	-	7/30	7:00	137	3.0	5.7
2013	9/5	5:00	-	9/6	9:00	25	2.5	4.4
	7/8	4:00	-	7/16	13:00	202	2.9	4.8
	7/18	2:00	-	7/19	4:00	27	5.4	5.7
	7/26	19:00	-	7/28	3:00	33	3.7	3.7
	8/3	18:00	-	8/4	20:00	27	4.2	5.4
	8/7	16:00	-	8/16	15:00	213	2.9	8.3
	8/22	21:00	-	8/23	23:00	27	2.3	3.5
	8/24	4:00	-	8/27	14:00	83	2.8	1.7
	8/27	18:00	-	8/31	21:00	100	3.9	11.1
	9/13	19:00	-	9/15	11:00	41	2.9	5.2
2014	7/12	11:00	-	7/13	15:00	29	2.8	7.6
	7/25	12:00	-	7/28	3:00	64	3.3	3.7
	8/2	19:00	-	8/4	10:00	40	3.0	10.9
	8/14	1:00	-	8/15	8:00	32	2.5	8.8
	8/19	19:00	-	8/23	13:00	91	2.7	6.5
	8/23	19:00	-	8/25	15:00	45	2.8	1.6

底層水が嫌気状態及び好気状態になる風速の条件はほぼ同じであることが推測される。

続いて、釜谷沖で1週間以上嫌気期間が続いた時期の風速を、釜谷沖と西浦湖心で比較した結果、両地点で概ね同様な変化であったことが確認された (Fig. 2-14)。各期間の平均風速及び最大風速を見ると、2011年8月4日から19日の期間における西浦湖心の平均風速は釜谷沖より低く、最大風速はほぼ同程度であった (Table 2-2)。つまり、西浦湖心においても釜谷沖と同様に15日間ほど嫌気期間が続く可能性が示唆された。

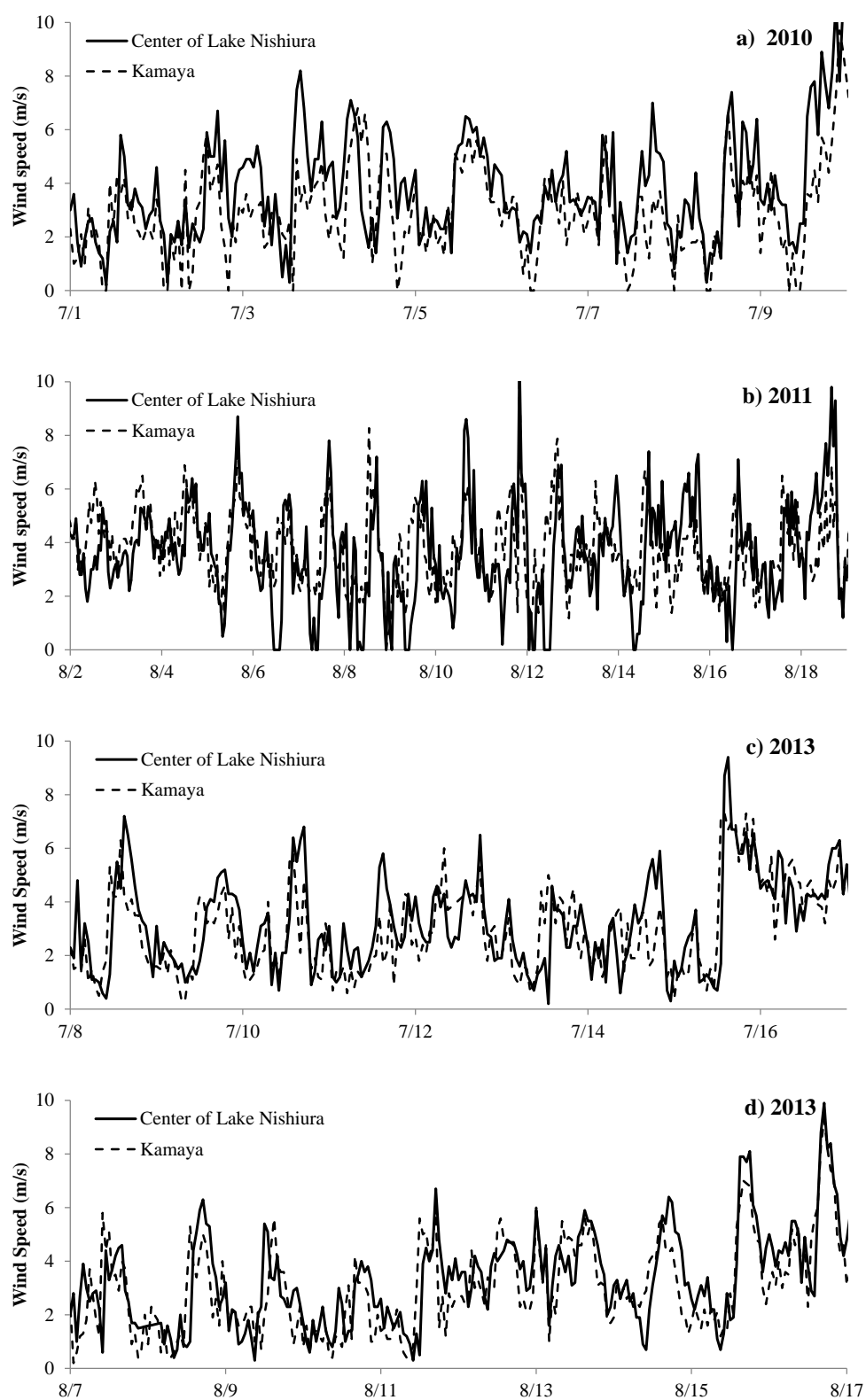


Fig. 2-14 北浦釜谷沖で嫌気期間が 1 週間以上続いた期の西浦湖心（国土交通省データ）と北浦釜谷沖（水資源機構データ）における風速の変化

(a : 2010/7/1~9, b : 2011/8/3~19, c : 2013/7/8~16, d : 2013/8/7~16)

Table 2-2 北浦釜谷沖で嫌気期間が 1 週間以上続いた期の西浦湖心（国土交通省データ）と釜谷沖（水資源機構データ）における平均風速及び最大風速

時刻					平均風速 (m s^{-1})		最大風速 (m s^{-1})	
					西浦湖心	釜谷沖	西浦湖心	釜谷沖
2010/7/1	0:00	-	2010/7/9	21:00	3.7	2.8	10.8	7.3
2011/8/4	17:00	-	2011/8/19	9:00	3.6	3.7	10.8	10.4
2013/7/8	4:00	-	2013/8/7	13:00	3.1	2.9	9.4	7.3
2013/8/7	16:00	-	2013/8/16	15:00	3.2	2.9	8.1	7.0

2.9 まとめ

本章では、研究対象湖沼とした霞ヶ浦における湖沼特性、リンに関する先行研究、及び底層 DO 濃度と底泥からのリンの溶出の関係をまとめるとともに、底層 DO 濃度の連続観測が実施されていない西浦湖心において、底層 DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} 未満になる持続時間を推定した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 霞ヶ浦は浅く、polymictic な特徴を持つ湖沼で、流入河川の年平均 TP 濃度は低下傾向にあるにも関わらず湖内の TP 濃度は上昇しており、環境基準を一度も達成できていない。
- 2) 霞ヶ浦の底泥には、底泥からのリンの溶出に関与する Fe-P や Org-P の存在が確認されており、長期間にわたる底泥からのリンの溶出により底泥のリン濃度は減少したことが確認されている。しかし、底泥表層の底泥 TP 濃度に季節変動はほとんど見られないことも確認されている。
- 3) 霞ヶ浦における間隙水リン濃度の深度分布は、夏季に底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水リン濃度が高くなる傾向が見られる。また、西浦では底泥表層の間隙水のリン濃度が時間単位で変動している。
- 4) 霞ヶ浦の底泥を用いた溶出実験の結果、好気状態時より嫌気状態時の方が底泥からのリンの溶出量は大きくなる。また、西浦の底泥を用いた溶出実験の結果では、DO 濃度が 4.0 mg l^{-1} を下回ると底泥からリンの溶出が起きはじめ、DO 濃度が低いほどその溶出量が多くなることが報告されている。
- 5) 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と DO 濃度の現地観測結果から、西浦湖心と北浦釜谷沖では底層 DO 濃度が約 4.0 mg l^{-1} ほど低下すると底泥からリンの溶出が起き始めることが確認された。また、両地点において底層 DO 濃度が連続して 4.0 mg l^{-1} を下回る期間は、15 日間ほど続く可能性が示された。

第 3 章

現地観測による DO 濃度の変化に伴う湖水及び間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化

3.1 はじめに

浅い湖沼では、底層が嫌気状態の時に起きる底泥からのリンの溶出の影響により、外部負荷を削減しても湖内のリン濃度が低下しないことが報告されている (Søndergaard et al., 1999; 福島, 2004; Jeppesen et al., 2005). 特に、浅い湖沼では polymictic な特徴が見られる (Jensen et al., 1992; Grüneberg et al., 2015) ため、数日から数週間といった短期間の嫌気状態時に底泥から溶出したリンが、好気状態時に起きる湖流の鉛直循環 (Jensen et al., 1992) に伴い湖水の表層へ移動してしまう (Hupfer and Lewandowski, 2008; Søndergaard et al., 2013). このため、浅い湖沼における内部負荷を低減させるためには、短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出機構を把握する必要がある.

短期間でのリンの溶出機構については、多くの湖沼において底泥表層からリンが溶出することが報告されている (Hupfer and Lewandowski, 2008; Smith et al., 2011; Doig et al., 2017). この理由の一つは、底層が好気状態の時に底泥表層に形成される酸化層 (Penn et al., 2000) 内でリンと鉄が吸着 (小林・西村, 1991; Schauser et al., 2006; Hupfer and Lewandowski, 2008) することで底泥表層に

Fe-P が蓄積されるが、底層が嫌気状態になると Fe 還元反応 (Wauer et al., 2005; Katsev et al., 2006; Dittrich et al., 2009) が起きるため蓄積された Fe-P が溶出するためである (Søndergaard et al., 2003). もう一つの理由は、湖水から底泥表層に沈降する死滅した植物プランクトン等の Org-P が素早く分解される (Hupfer et al., 1995) ためである. 一方で、底泥表層から 3-5 cm 下の底泥からリンが溶出するには数年かかることがドイツの Lake Arendsee における調査で報告されている (Hupfer and Lewandowski, 2005). しかし、polymictic な湖沼である霞ヶ浦では、夏季に表層から 5-10 cm 下で間隙水リン濃度が最も高くなること (Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017), 底泥直上水と間隙水のリンの濃度勾配が夏季に一年を通して大きくなること (Ishii et al., 2009), 等が現地観測の結果から確認されているため、夏季に、底泥間隙水リン濃度が最も高くなった深度が起点 (Amirbahman et al., 2013) となって底泥からリンが溶出すると考えられている.

このように他の湖沼と異なる溶出機構が霞ヶ浦で考えられている理由は、夏季に表層から 5-10 cm 下で間隙水リン濃度が最も高くなる深度分布や、底泥直上水と間隙水のリンの濃度勾配が大きくなる特徴が、底泥からリンの溶出した時期に現れるか検証されていないためである. 本来、夏季に polymictic な特徴の見られる霞ヶ浦における底泥からのリン溶出機構を解明するためには、嫌気状態時の底泥間隙水リン濃度の深度分布や底泥直上水と間隙水のリン濃度の濃度勾配を把握することが重要である. これは、霞ヶ浦の底泥を用いた溶出実験により、好気状態時より嫌気状態時に底泥からリンが溶出していることが確認されている (細見・須藤, 1984; Ishii et al., 2009) ほか、底層が好気状態の時に形成される底泥表面の酸化層 (Penn et al., 2000) や湖水の $\text{NO}_3\text{-N}$ (Jensen and Andersen, 1992; Duras and Hejzlar, 2001; Petzoldt and Uhlmann, 2006) により、底泥直上水と間隙水の濃度勾配があったとしても必ず底泥からリンが溶出するわけでは無い (河合他, 1984) ためであ

る．しかし，底泥間隙水のリン濃度及び底泥直上水と間隙水の濃度勾配を調査した先行研究（Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017）では，底泥からのリンの溶出に関わる底層 DO 濃度（Wauer et al., 2005; Katsev et al., 2006; Dittrich et al., 2009）や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度（Jensen and Andersen, 1992; Duras and Hejzlar, 2001; Petzoldt and Uhlmann, 2006）に着目されていない．

そこで本章では，霞ヶ浦において，先行研究と同様な月 1 回程度の現地調査により，間隙水リン濃度の深度分布と併せて底泥直上の DO 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化を調査し，底泥直上の DO 濃度や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度等の推移を基に底泥からリンの溶出する時期を推定することで，底泥からリンの溶出が起きている時の間隙水リン濃度の深度分布を把握することを目的とした．

3.2 方法

3.2.1 湖水と底泥コアの採取

研究対象地点は西浦の湖央部 (St.N) と北浦の釜谷沖 (St.K) (Fig. 3-1) とした。調査は 2011 年 5 月から 2012 年 2 月の間に行い、7 月から 9 月の間の調査は先行研究 (細見・須藤, 1984; Ishii et al., 2009; Shinohara et al., 2017) と同様に約 1 ヶ月毎に行い、その他の時期では約 2 ヶ月に 1 度の頻度で行った。

各調査日において、ペリスタルティックポンプ (Solinst 社製 Model410) を用いて湖水表面下 50 cm (以下「表層」) と底層の湖水を、重力式コアサンプラー (離合社製 KG 型) とアクリル筒 (内径 7 cm, 長さ 50 cm) を用いて底泥コアを、それぞれ採取した。また、湖水の採取と同時に、表層と底層の湖水の DO 濃度と水温を、ポータブル溶存酸素計 (東亜 DKK 社製 DO-24P) を用いて測定した。

なお、St.K では 2011 年 6 月 3 日と 6 月 30 日に調査を行っているため、6 月 3 日を 6 月 (a)、6 月 30 日を 6 月 (b) と記載する。

3.2.2 湖水の前処理及び底泥間隙水の採取方法と分析方法

採取した表層と底層の湖水は、実験室に持ち帰った後、孔径 1.0 μm のシリンジフィルター (Whatman 社製 GF/B) を用いたろ液を湖水試料とした。

また、採取した底泥コアは、実験室に持ち帰った後窒素ガスを吹き付けながらサイホンチューブを用いて直上水を取り除き、表層から深度 20 cm までの範囲を Fukushima et al. (2010) と同様に 2 cm 間隔でスライスした。その 2 cm 間隔でス

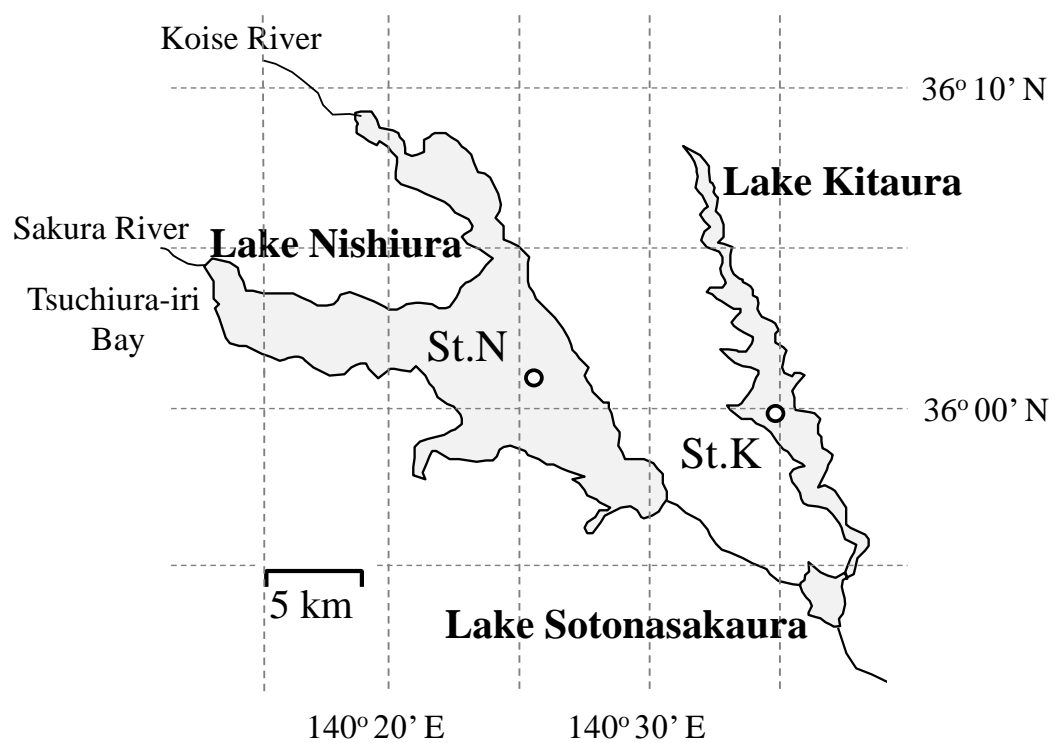


Fig. 3-1 西浦と北浦における調査地点

ライスした底泥を窒素ガスで満たしたグローブボックス内で均一に混ぜた後気相が残らないよう遠沈管に詰め、その遠沈管を 25 °C, 3,000 rpm, 20 min で遠心分離して得た上澄みを孔径 1.0 μm のシリンジフィルター（Whatman 社製 GF/B）でろ過したものを間隙水試料とした。

得られた表層と底層の湖水試料のリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度及び間隙水試料のリン $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を、BRAN-LUEBBE 社製 AACS-II を用いて測定した。

3.3 結果

3.3.1 表層及び底層 DO 濃度の変化

St.N と St.K における表層及び底層 DO 濃度の変化を Fig. 3-2 に示す。St.N の底層 DO 濃度は、5 月には 8.4 mg l^{-1} であったが、7 月には 4.6 mg l^{-1} と調査期間で最も低くなり、その後は 8 月の 6.2 mg l^{-1} , 9 月の 6.8 mg l^{-1} , 11 月の 9.5 mg l^{-1} の 11.2 mg l^{-1} と上昇した。また、表層 DO 濃度は概ね底層の DO 濃度と同程度であったが、7 月の表層 DO 濃度は 10.6 mg l^{-1} であり、底層との濃度差が確認された。

一方、St.K の底層 DO 濃度は 6 月 (a) には 7.8 mg l^{-1} であったが、6 月 (b) には 2.6 mg l^{-1} と調査期間で最も低くなり、その後は 7 月の 3.8 mg l^{-1} , 9 月の 5.8 mg l^{-1} , 10 月の 8.0 mg l^{-1} , 12 月と 2 月の 10.8 mg l^{-1} と上昇した。また、表層の DO 濃度は、概ね底層の DO 濃度と同程度であったが、6 月 (b) と 7 月の表層 DO 濃度はそれぞれ 10.8 mg l^{-1} , 8.8 mg l^{-1} であり、底層との濃度差が確認された。

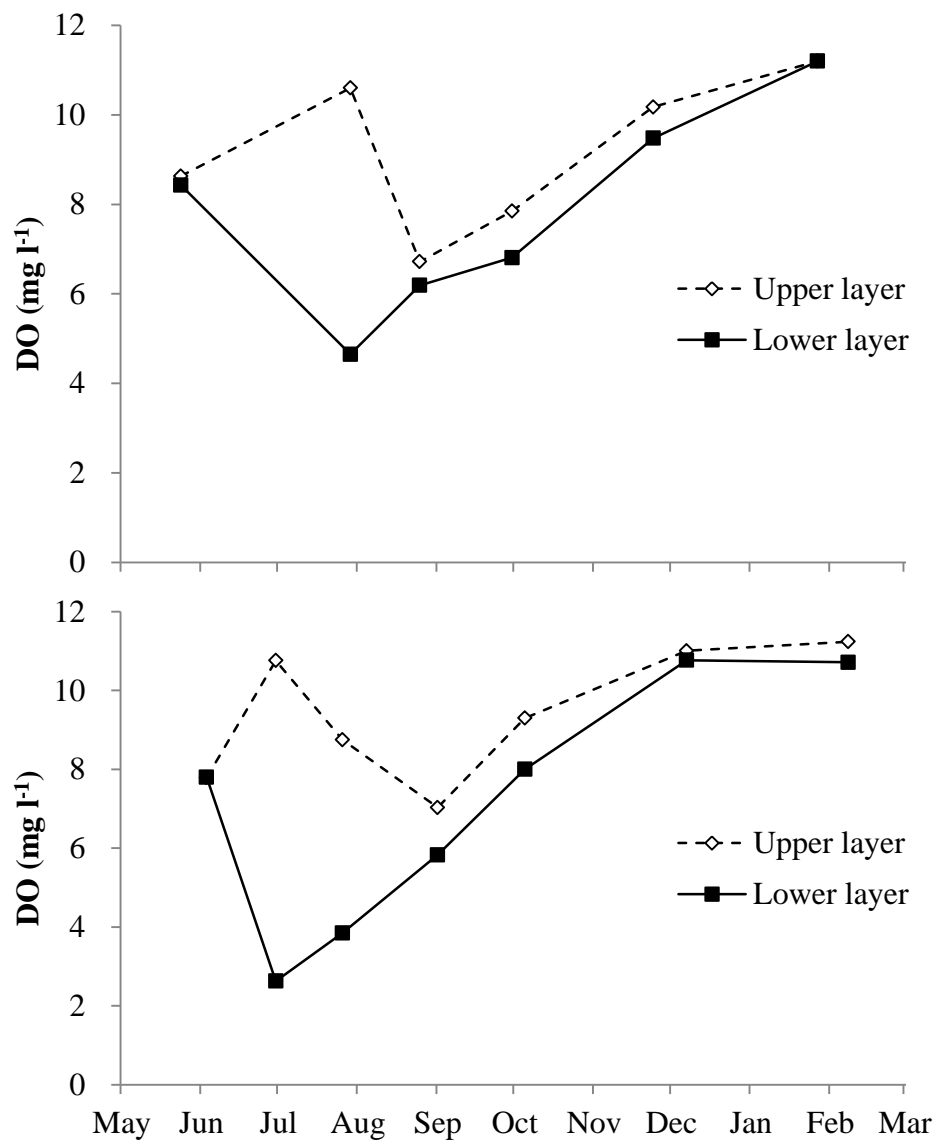


Fig. 3-2 St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層 DO 濃度の変化

3.3.2 表層及び底層 PO₄-P 濃度の変化

St.N と St.K における表層及び底層 PO₄-P 濃度の変化を Fig. 3-3 に示す. St.N の底層 PO₄-P 濃度は, 5 月には 0.002 mg l⁻¹ と低かったが, 7 月には調査期間で最も高い 0.027 mg l⁻¹ まで上昇した. その後の底層 PO₄-P 濃度は, 8 月と 9 月の 0.015 mg l⁻¹ から 11 月と 1 月の 0.001 mg l⁻¹ まで低下した. 表層の PO₄-P 濃度は概ね底層の濃度と同程度であったが, 7 月の濃度は 0.005 mg l⁻¹ であり, 底層との濃度差が確認された.

一方, St.K の底層 PO₄-P 濃度は 6 月 (a) には 0.011 mg l⁻¹ であったが, 6 月 (b) の 0.022 mg l⁻¹, 7 月の 0.072 mg l⁻¹ と徐々に上昇し, 9 月には調査期間で最も高い 0.089 mg l⁻¹ となった. その後の底層 PO₄-P 濃度は, 10 月には 0.032 mg l⁻¹ まで低下し, 12 月と 2 月には 0.002-0.005 mg l⁻¹ と低い濃度になった. 表層 PO₄-P 濃度は概ね底層の濃度と同程度であったが, 6 月 (b) と 7 月にはそれぞれ 0.002 mg l⁻¹, 0.105 mg l⁻¹ であり, 底層との濃度差が確認された.

3.3.3 表層及び底層 NO₃-N 濃度の変化

St.N と St.K における表層及び底層 NO₃-N 濃度の変化を Fig. 3-4 に示す. St.N の底層 NO₃-N 濃度は 11 月に調査期間で最も高い 0.55 mg l⁻¹ となったが, 調査期間をとおして 0.01 mg l⁻¹ から 0.28 mg l⁻¹ の範囲で上昇・低下を繰り返しながら推移した. 一方, 表層 NO₃-N 濃度は, 7 月には 0.08 mg l⁻¹ と底層との濃度差が確認さ

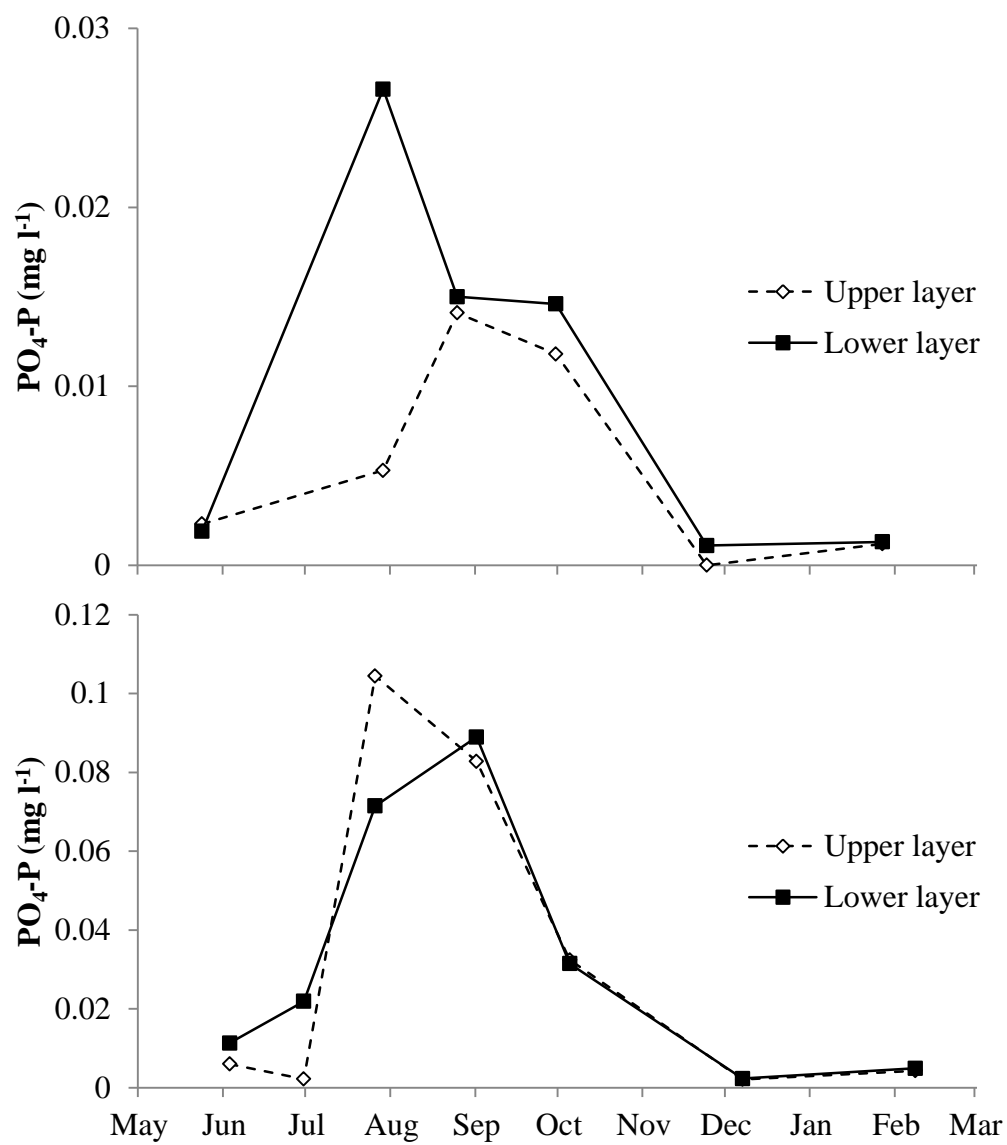


Fig. 3-3 St.N (上) と St.K (下) における表層及び底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化

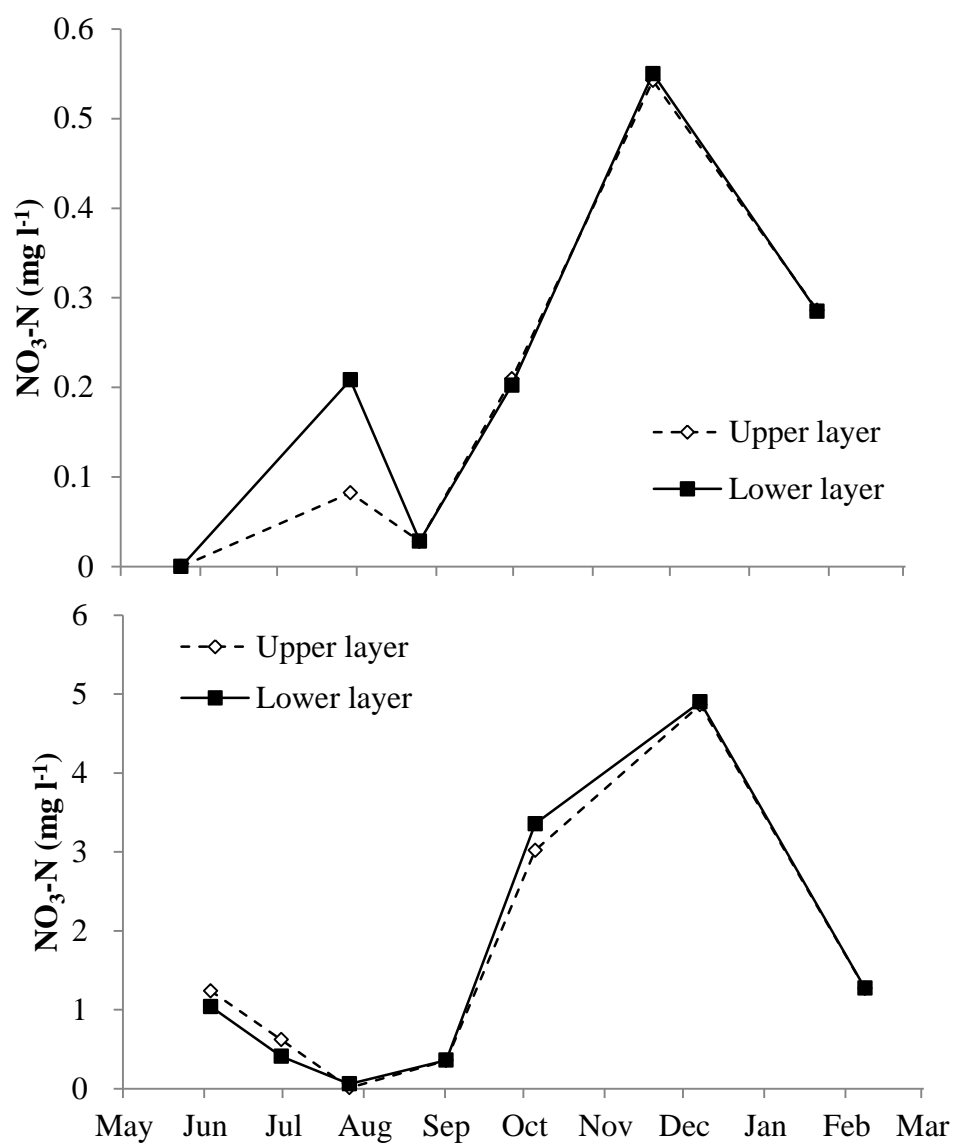


Fig. 3-4 St.N (上) と St.K (下) における表層及び底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化

れたが、その他の調査日の表層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度とほぼ同じ濃度であった。

St.K の底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は St.N より高い $0.06\text{-}4.90 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で変化していた。その濃度の変化は、6 月 (a) には 1.04 mg l^{-1} であったが、6 月 (b) には 0.40 mg l^{-1} 、7 月には 0.06 mg l^{-1} と徐々に低下した。その後の底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、9 月の 0.36 mg l^{-1} から 12 月の 4.90 mg l^{-1} まで時間と共に上昇し、2 月には 1.27 mg l^{-1} となった。一方、表層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、6 月 (a) と 6 月 (b) にはそれぞれ 1.24 mg l^{-1} 、 0.62 mg l^{-1} と底層との濃度差が確認されたが、その他の調査日の表層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度とほぼ同じであった。

3.3.4 表層及び底層の水温の変化

St.N と St.K における表層及び底層の水温の変化を Fig. 3-5 に示す。St.N の底層の水温は 5 月の $18.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から 8 月の $26.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇し、その後は 9 月の $22.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から 1 月 27 日の $5.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで低下した。一方、表層の水温は、7 月には $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ と、底層の水温と $1.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の差が見られたが、その他の時期では上層と底層の水温差はほとんど無かった。

St.K の底層の水温は 6 月 (a) の $18.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から 9 月の $27.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇し、その後は 10 月の $21.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から 2 月の $5.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで低下した。一方、表層の水温は、6 月 (b) と 7 月にはそれぞれ $23.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $24.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ と底層に比べて $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ほど高くなったが、その他の時期では上層と底層の水温差はほとんど無かった。

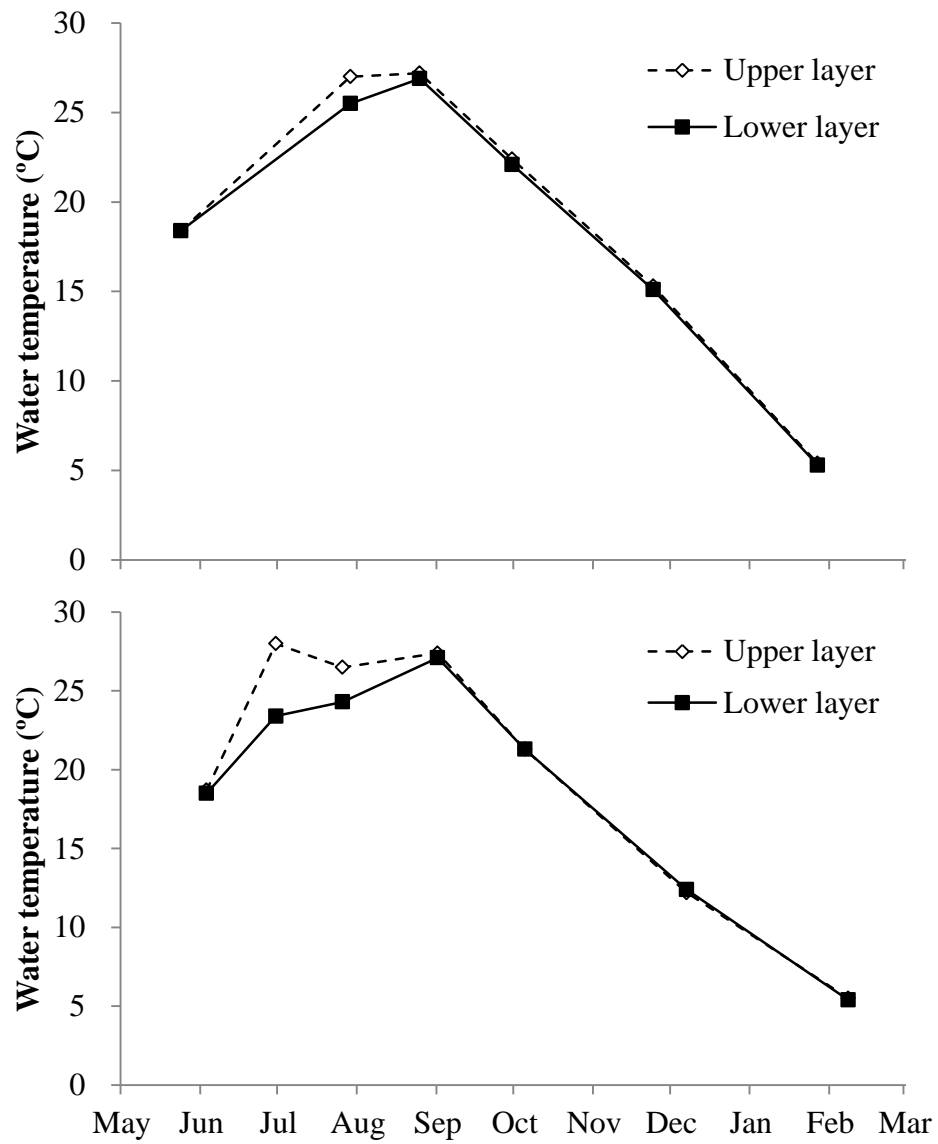


Fig. 3-5 St.N（上）と St.K（下）における表層及び底層の水温の変化

3.3.5 間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化

St.N と St.K における間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化を Fig. 3-6 及び Fig. 3-7 に示す.

St.N における各調査日の全層平均濃度の変化を見ると, 5 月には平均 0.002 mg l^{-1} と低かったが, 7 月には平均 0.080 mg l^{-1} と高くなった. その後は 8 月の平均 0.056 mg l^{-1} , 9 月の平均 0.089 mg l^{-1} , 11 月 24 日の平均 0.031 mg l^{-1} の平均 0.106 mg l^{-1} と上昇・低下を繰り返しながら推移した. 続いて, 底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化を確認した. 5 月には平均 0.001 mg l^{-1} と低かったが, 7 月には調査期間で最大の平均 0.190 mg l^{-1} まで上昇した. その後の濃度は低下し, $0.046\text{-}0.113 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲で変化した. 各調査日で最も $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなった深度の変化を見ると, 7 月と 11 月には底泥 0-2 cm 層で最も高い濃度が確認されたが, 5 月には 4-6 cm 層, 8 月には 8-10 cm 層, 9 月には 2-4 cm 層と底泥 2-10 cm の範囲で高くなり, 1 月には 16-18 cm 層と下層で高くなった.

St.K における各調査日の全層平均濃度の変化を見ると, 6 月 (a) には平均 0.004 mg l^{-1} と低いが, 6 月 (b) には平均 0.085 mg l^{-1} まで上昇した. その後の濃度は, 7 月の平均 0.042 mg l^{-1} , 9 月の平均 0.044 mg l^{-1} とやや低く推移するものの, 10 月には調査期間で最も高い平均 0.146 mg l^{-1} まで上昇した. 12 月になると平均 0.054 mg l^{-1} まで低下し, 2 月には平均 0.010 mg l^{-1} であった. 続いて, 底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化を確認した. 6 月 (a) には平均 0.005 mg l^{-1} と低かったものの, 6 月 (b) には調査期間で最も高い平均 0.150 mg l^{-1} まで上昇した. その後の濃度は 7 月の平均 0.093 mg l^{-1} , 9 月の平均 0.086 mg l^{-1} と 6 月 (b) の濃度に比べて低く推移するものの, 10 月には平均 0.137 mg l^{-1} と, 6 月 (b) に近い濃度まで上昇した. 12 月になると平均 0.046 mg l^{-1} まで低下し, 2 月には平均 0.006

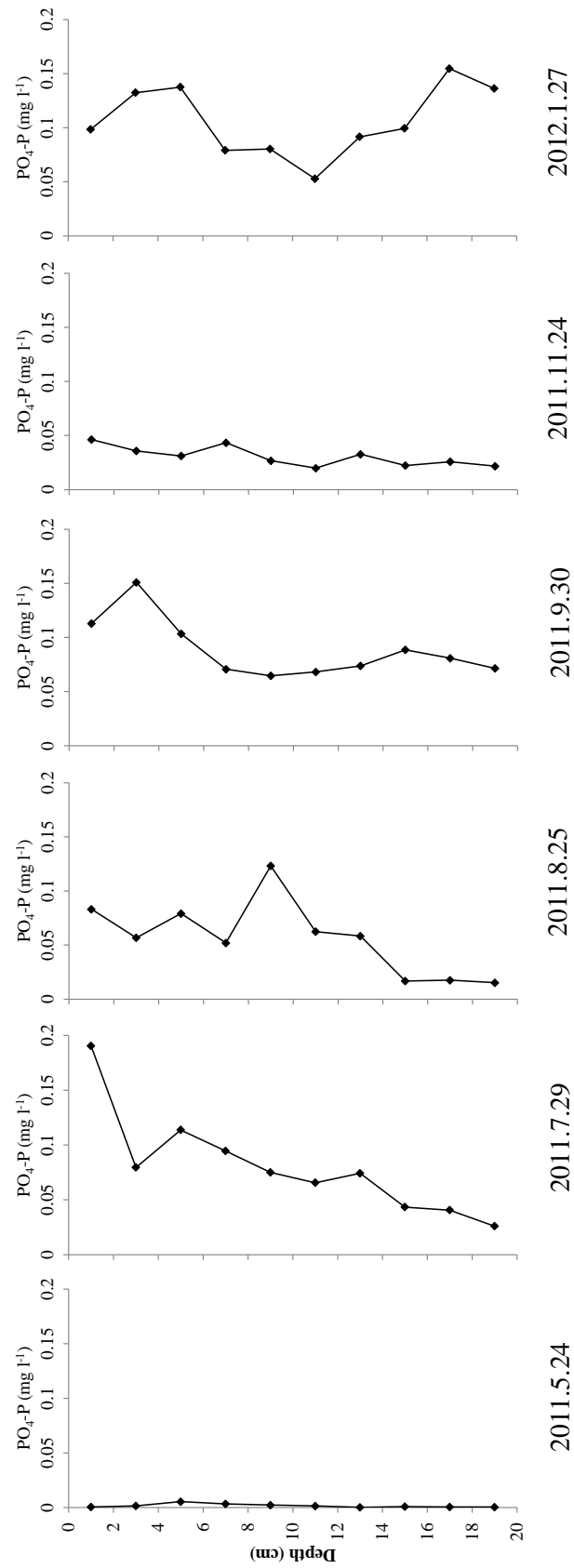


Fig. 3-6 St.N.における間隙水 PO₄-P 濃度の深度分布の変化

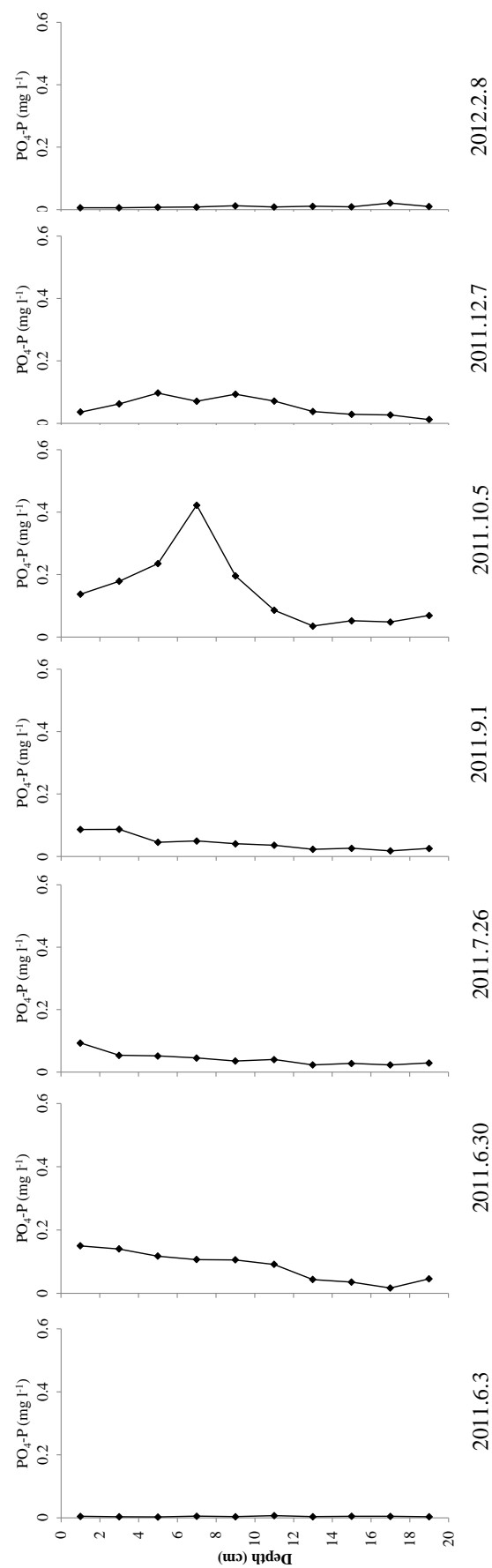


Fig. 3-7 St.K における間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化)

mg l⁻¹になった．各調査日で最も PO₄-P 濃度が高くなった深度の変化を見ると，6 月 (b)，7 月，9 月には底泥 0-2 cm 層で最も高くなったが，10 月と 12 月にはそれぞれ 6-8 cm 層，4-6 cm 層と底泥 2-10 cm の範囲で高くなり，6 月 (a) と 2 月ではそれぞれ 10-12 cm 層と 16-18 cm 層と下層で高くなった．

3.3.6 底層と間隙水の PO₄-P の濃度勾配の変化

St.N と St.K における，底泥 0-2 cm の間隙水と底層の PO₄-P 濃度から算出した濃度勾配の変化を Fig. 3-8 に示す．なお，濃度勾配は，間隙水から底層へ PO₄-P が移動する状況が正の値となるよう算出した．

St.N の濃度勾配は，5 月には -0.001 mg l⁻¹ cm⁻¹ と負の値であったが，7 月には調査期間で最も高い 0.164 mg l⁻¹ cm⁻¹ まで上昇した．その後の濃度勾配は，0.045-0.098 mg l⁻¹ cm⁻¹ の範囲で上昇・低下を繰り返しながら変化した．

St.K の濃度勾配は，6 月 (a) には -0.007 mg l⁻¹ cm⁻¹ と負の値であったが，6 月 (b) には調査期間で最も高い 0.128 mg l⁻¹ cm⁻¹ まで上昇した．その後の濃度勾配は，7 月の 0.022 mg l⁻¹ cm⁻¹ まで正の値であったが，9 月には -0.003 mg l⁻¹ cm⁻¹ と負の値を示した．しかし，10 月には 0.107 mg l⁻¹ cm⁻¹ と 7 月の濃度勾配と同程度まで上昇した．12 月になると 0.033 mg l⁻¹ cm⁻¹ まで低下し，2 月には 0.001 mg l⁻¹ cm⁻¹ となった．

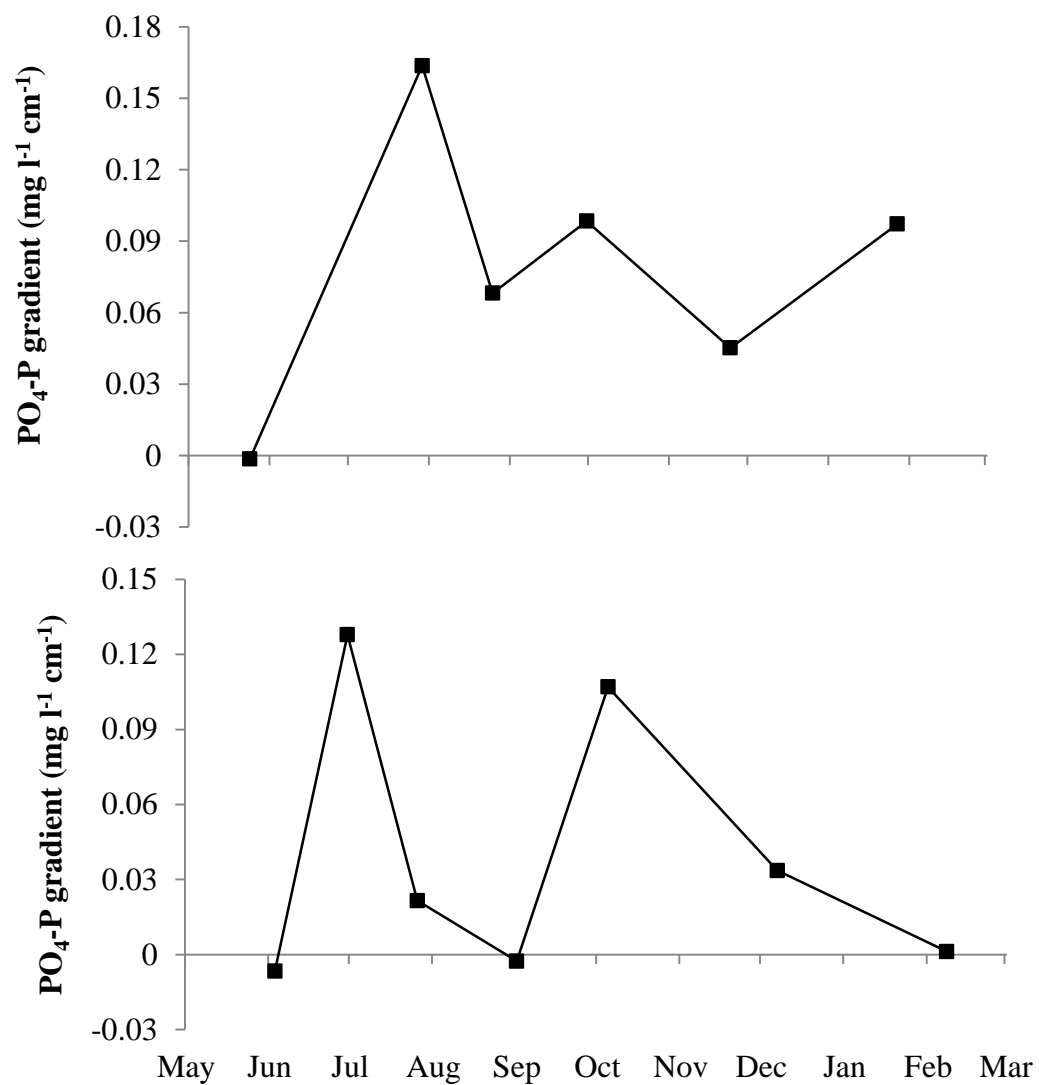


Fig. 3-8 St.N (上) と St.K (下) における底層と底泥 0-2 cm 層の間隙水の PO₄-P の濃度勾配の変化

3.4 考察

3.4.1 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配の関係

本研究では、霞ヶ浦において底泥からリンの溶出が起きる際の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布及び濃度勾配を把握することを目的としたため、調査期間内で底泥からリンの溶出が起きた時期を把握する必要がある。霞ヶ浦における濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係については、水温が高い夏季に濃度勾配が大きくなるために底泥からリンの溶出量が増え、結果として底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が上昇することが報告されている (Ishii et al., 2009)。そこで、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を比較し、底泥からリンの溶出が起きた時期について検討した。

その結果、St.N では、濃度勾配の小さい 5 月には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も低く、濃度勾配が大きくなった 7 月には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も上昇しており、Ishii et al. (2009) で報告されているように濃度勾配の変化に伴い底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が変化していることが確認された (Fig. 3-9)。一方、11 月と 1 月には、濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の傾向が一致しなかった。11 月と 1 月の底層 DO 濃度は、それぞれ 9.5 mg l^{-1} , 11.2 mg l^{-1} と高かったことから、底泥表層に酸化層が形成 (Penn et al., 2000) されていたことが推測される。そのため、間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ と鉄が吸着 (小林・西村, 1991; Schauser et al., 2006) し、底泥からリンが溶出していなかったことが推測される (Hupfer and Lewandowski, 2008)。このことは、同時期に底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低く推移していた結果とも一致する。つまり、濃度勾配が正の値であるからといって、必ず底泥からリンの溶出がおきるわけではない (河合他, 1984) ことが、本研究においても確認された。

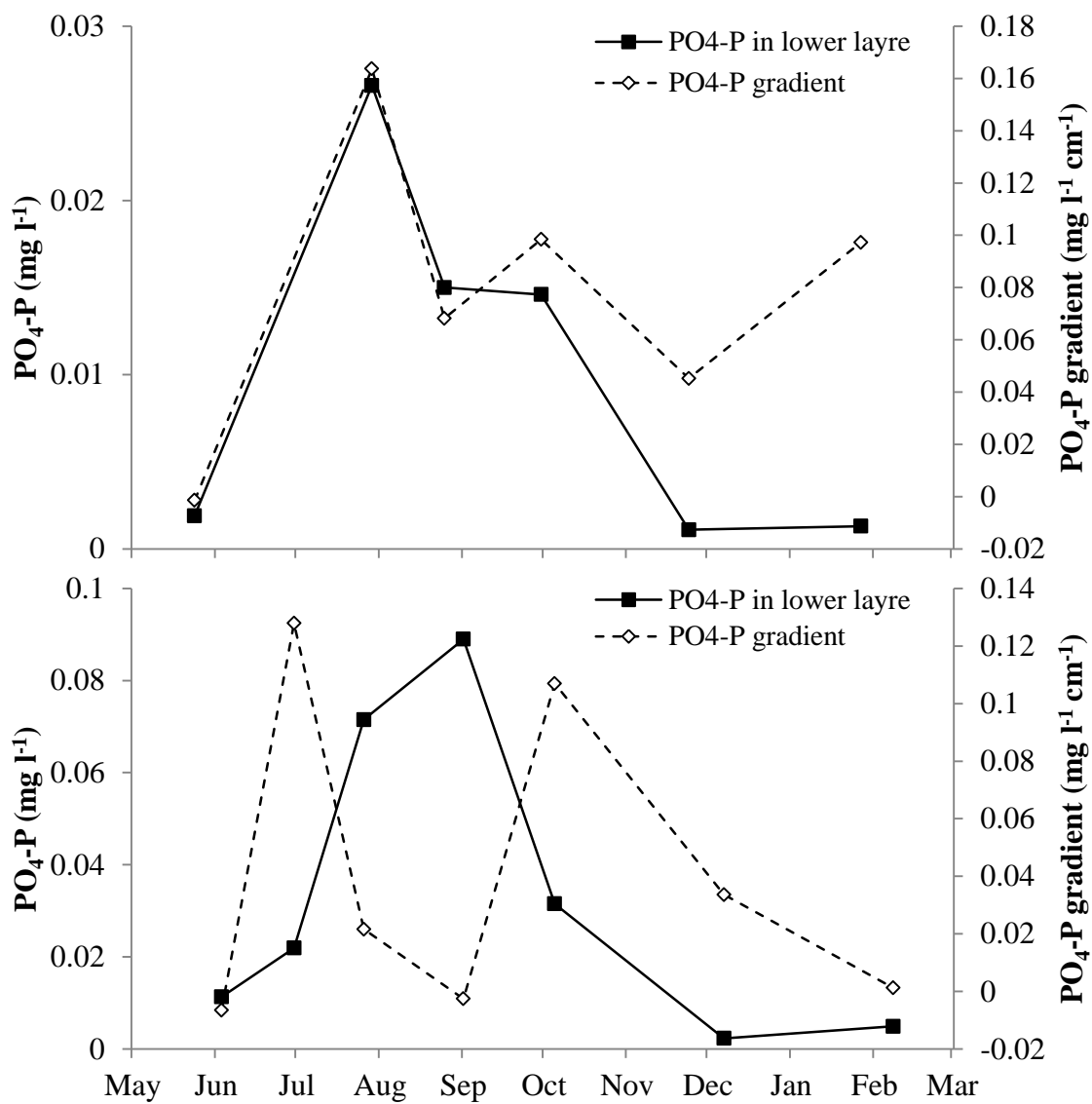


Fig. 3-9 St.N (上) と St.K (下) における, 底層と底泥 0-2 cm の間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化

St.K においては、濃度勾配の小さい 6 月 (a) には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も低く、濃度勾配が大きくなった 6 月 (b) には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は上昇していた。しかし、濃度勾配の小さくなった 7 月及び 9 月には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は上昇し、濃度勾配が大きくなった 10 月には底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低下しているように、これらの期間では Ishii et al. (2009) で報告されているような濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の比例関係は見られなかった (Fig. 3-9)。そこで、本研究において、Ishii et al. (2009) で報告されている傾向が見られなかった理由について、底層 DO 濃度の連続観測結果 (水資源機構データ：利根川下流総合管理所) と本研究で得られた結果を基に検討した。

本研究と連続観測の底層 DO 濃度を比較した図を Fig. 3-10 に示す。その結果、現地調査では 6 月 (b) から 7 月にかけて底層 DO 濃度は高くなったものの、徐々に底層 DO 濃度が上昇したわけではなく、6 月 (b) 以降に底層 DO 濃度が 0 mg l^{-1} 近くまで低下した後におよそ 8 mg l^{-1} まで上昇し、再び低下していたことが確認された。このことから、6 月 (b) から底層 DO 濃度が 0 mg l^{-1} まで低下した時期には底泥からリンが溶出 (Hupfer and Lewandowski, 2008) したものの、その後、湖水の鉛直循環によって底層水と表層水の混合 (Jensen et al., 1992) が起きたことが推測される。なお、底層 DO 濃度が上昇しはじめた時期の St.K での風速は、第 2 章で確認された底層 DO 濃度が上昇する風速の 5.5 m s^{-1} を上回る 7.0 m s^{-1} であった。つまり、7 月に底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなった理由は底泥からリンが溶出したためであり、濃度勾配が小さくなった理由は底泥からのリンが溶出したことで底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と同程度まで上昇したためだと推測される。また、7 月には表層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度も上昇しているが、これは底泥から溶出したリンが湖水の鉛直混合によって表層へ移動したためだと推測される。

一方、7 月から 9 月の間も上述した期間と同様で、連続観測の底層 DO 濃度の結

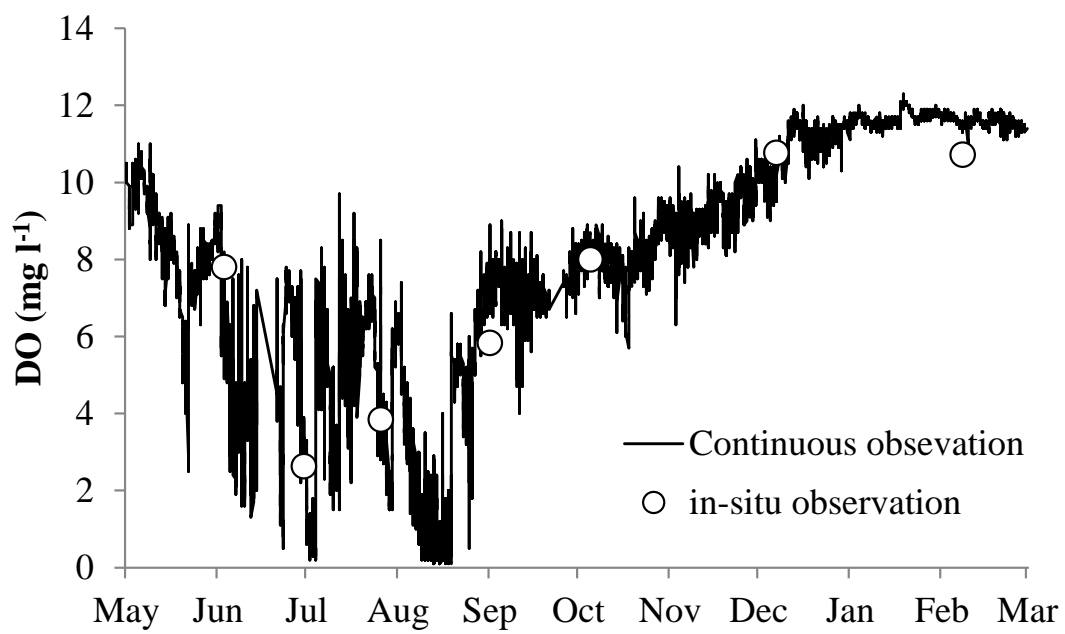


Fig. 3-10 St.K における底層 DO 濃度の現地観測結果と連続観測結果

果では 8 月上旬から中旬にかけて底層 DO 濃度が 2.0 mg l^{-1} を下回る期間が続き、その後底層 DO 濃度が上昇していた。特に、8 月上旬から中旬にかけて底層 DO 濃度が低下した期間は 2005 年から 2014 年の間で最も長い期間であったことから、底泥からリンが溶出 (Hupfer and Lewandowski, 2008) したために 9 月の底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなり、結果として濃度勾配も小さくなったものと考えられる。

続いて、9 月から 10 月の間でも同様に検討した。この間の底層 DO 濃度の連続観測結果を見ると、概ね 6.0 mg l^{-1} から 8.0 mg l^{-1} の間で推移していることが確認された。つまり、10 月には底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配が高かったものの、底泥表層に酸化層が形成 (Penn et al., 2000) されたために底泥からリンは溶出していなかった (小林・西村, 1991; Schauser et al., 2006; Hupfer and Lewandowski, 2008) ことが推測される。一方で、濃度勾配が大きくなったのは、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 9 月の 0.089 mg l^{-1} から 10 月の 0.032 mg l^{-1} まで低下し、底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 0.086 mg l^{-1} から 0.137 mg l^{-1} に上昇したためである。底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下した理由は、底層の DO 濃度が上昇したことで底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ の一部が鉄と吸着 (Mortimer, 1941; Schauser et al., 2006) し、底泥表層に沈降 (Gunnars and Blomqvist, 1997) したためだと考えられる。また、底層 DO 濃度が高いにも関わらず底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなったが、同様な現象がカナダの Lake Simcoe (Dittrich et al., 2013) やアメリカの Lovejoy Pond (Amirbahman et al., 2013) においても確認されている。Lake Simcoe における間隙水の DO 濃度とリン濃度との関係を見ると、底泥表層の間隙水リン濃度の高い時期には間隙水 DO 濃度が表層から約 5 mm までの範囲で検出されているが、底泥表層の間隙水リン濃度の高い時期には間隙水 DO 濃度が表層から約 2 cm と深い深度まで検出されている (Dittrich et al., 2013)。このことから、底泥表層の間隙水リン濃度は底層 DO 濃度で決まるわけではなく、底泥内にどれほど酸素が侵入しているかによって変わる

ものと推測される。

このように、必ずしも濃度勾配が大きい時期または底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる時期に底泥からリンの溶出が起きているわけでは無いことが改めて確認された。そのため、底泥からのリンの溶出が起きた時期を把握するには、濃度勾配や底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化だけではなく、底泥からのリンの溶出に関わる底層の DO 濃度（細見・須藤, 1984; Wu et al., 2014）や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度（Andersen, 1982; Gabriel et al., 2006; Petzoldt and Uhlmann, 2006）、水温（Jensen and Andersen, 1992; Schauser et al., 2006; Hupfer and Lewandowski, 2008）の変化も併せて、総合的に解析することが必要である。

3.4.2 底泥からリンの溶出が起きた時期の検討

前節で、底泥からリンが溶出した時期を判断するためには、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配や底層の DO 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、水温の結果等を総合的に解析することが必要であることが確認されたため、これらの結果を基に底泥からリンが溶出した時期を再度検討した。なお、検討するにあたり、第 2 章や先行研究の結果を基に、底泥からリンの溶出が起きる底層 DO 濃度や濃度勾配、底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、底層水温の条件を以下のように設定した。底層 DO 濃度については、第 2 章の現地観測結果より西浦では 5.2 mg l^{-1} 、北浦では 3.8 mg l^{-1} 以下の時に底泥からリンの溶出が起きていたことが確認されたため、それぞれの調査地点でこれらの濃度を下回ることが底泥からリンの溶出が起きるための条件とした。また、底層と間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配については、負の値では底層から間隙水への $\text{PO}_4\text{-P}$ の移動が起きる（Ding et al., 2015）ため正の値を条件とした。底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度については先行研究の結果

より 0.4 mg l^{-1} を下回ること (Andersen, 1982; Gabriel et al., 2006), 底層水温については先行研究の結果 (Hupfer and Lewandowski, 2008) よりの水温が 20°C 以上であることを条件とした.

まず, 上述した条件が全て当てはまる時期を St.N で確認した. St.N の底層 DO 濃度は, 7 月には 4.6 mg l^{-1} で 5.2 mg l^{-1} 以下であったが, その他の時期には 6.2 mg l^{-1} 以上であった. 濃度勾配は, 5 月のみ $-0.001 \text{ mg l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と負の値を示したが, その他の時期では正の値を示し, 特に 7 月には調査期間中最も大きい $0.164 \text{ mg l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となった. 底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は, 11 月には 0.55 mg l^{-1} と底泥からリンの溶出が抑制される 0.4 mg l^{-1} を上回っていたが, その他の時期の濃度は 0.4 mg l^{-1} 以下であったため, 11 月を除く期間では $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの溶出の抑制はほとんど無かったと考えられる. 水温については, 7 月, 8 月, 9 月には 20°C を超えていたが, その他の時期には 20°C 未満であった.

以上, St.N での結果をまとめると, 底泥からのリンの溶出が起きる全ての条件を満たす日は 7 月のみであった. 7 月には, 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が調査期間で最も高い 0.027 mg l^{-1} で, 流入河川の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の 0.02 mg l^{-1} を上回っていた. また, 底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は表層の濃度より高く, 表層と底層の DO 濃度の差が 6.0 mg l^{-1} あったことから, この時期に水温躍層が形成され底層が嫌気化したために底泥からリンの溶出が起きていたと推測される.

続いて St.K において底泥からリンの溶出が起きる条件を満たす時期を確認した. St.K の底層 DO 濃度は, 6 月 (b) と 7 月にはそれぞれ 2.6 mg l^{-1} , 3.8 mg l^{-1} で底泥からリンの溶出が起きる 3.8 mg l^{-1} 以下であったが, その他の時期には 5.8 mg l^{-1} 以上であった. 濃度勾配は, 6 月 (a) と 9 月にはそれぞれ $-0.007 \text{ mg l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $-0.003 \text{ mg l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と負の値であったが, その他の時期では正の値であり, 特に 7 月には調査期間で最も大きい $0.128 \text{ mg l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となった. 底層 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度については, 6

月 (b) から 9 月 2 日ではそれぞれ 0.40 mg l^{-1} , 0.06 mg l^{-1} , 0.36 mg l^{-1} と 0.4 mg l^{-1} 以下であったことから, これらの時期には $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの溶出抑制効果は無かったと考えられるが, その他の時期では 1.0 mg l^{-1} 以上であったことから, $\text{NO}_3\text{-N}$ により底泥からのリンの溶出は抑制されていた可能性が推測される. 水温については 6 月 (b), 7 月, 9 月には $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えていたが, その他の時期には $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満であった.

St.K での結果をまとめると, 全ての条件を満たす日は 6 月 (b) と 7 月であった. これらの時期の底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はそれぞれ 0.022 mg l^{-1} , 0.072 mg l^{-1} と流入河川の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の 0.02 mg l^{-1} を上回っていた. また, 表層と底層の DO 濃度の差は 5.0 mg l^{-1} 以上あったことから, これらの時期でも, 水温躍層が形成され底層が嫌気化したことで, 底泥からリンの溶出が起きていたことが推測される.

以上のように, 本調査では St.N では 7 月, St.K では 6 月 (b) と 7 月に底泥からリンの溶出が起きていることが推測された. しかし, St.N の 8 月と 9 月, St.K の 9 月と 10 月には, 底泥からリンの溶出が起きていないにも関わらず底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高かった. 9 月の St.K で底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなった理由は, 先に述べたように 8 月上旬から中旬の底層 DO 濃度の低下に伴う底泥からのリンの溶出によるものと考えられる. しかし, 9 月から 10 月かけては, 底層 DO 濃度が 6.0 mg l^{-1} から 8.0 mg l^{-1} の範囲で推移していた. このことから, 湖水中で Fe とリンが吸着吸着 (Mortimer, 1941; Schauser et al., 2006) し, 底泥表層に沈降 (Gunnars and Blomqvist, 1997) するために濃度が低下すると考えられるが, 10 月の底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 0.032 mg l^{-1} と流入河川の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の 0.02 mg l^{-1} を上回っていた. 底泥からのリンの溶出が起きていない好気条件下でも底層のリン濃度が低下しない現象は, スウェーデンの Lake Mälaren の底泥を用いた嫌気状態を維持した後に好気状態にした溶出実験においても確認されており, 好気状態であっても湖水のリ

ン濃度が低下しない理由は、リンと吸着する鉄が湖水中で不足したためだと報告されている (Gunnars and Blomqvist, 1997). 本研究では鉄の分析を実施していないために詳細は不明だが、茨城県霞ヶ浦環境科学センターの水質観測結果でも、11月まで底層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 0.02 mg l^{-1} を上回ることが確認されている. つまり、底泥から底層に溶出した $\text{PO}_4\text{-P}$ は、底層の DO 濃度が上昇しても全てが速やかに鉄と吸着して沈降するわけでは無く、一部の $\text{PO}_4\text{-P}$ は鉄と吸着できずに、しばらくの間底層に残るものと考えられる. 一方、St.N では底層 DO 濃度の連続観測結果が無いために 8 月から 9 月にかけて底層 DO 濃度が低下した時期があったかは不明である. しかし、霞ヶ浦における貧酸素水塊は西浦と北浦でほぼ同時に形成される (小松他, 2010) ことを考慮すると、St.N だけで底層 DO 濃度が低下したとは考えにくい. そのため、St.N でも底泥からリンの溶出が起きていない時期に底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高かった理由は St.K と同様な理由であると考えられる.

3.4.3 間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布と底泥からのリンの溶出の関係

前節の解析により、本調査において底泥からリンが溶出した時期は、St.N では 7 月、St.K では 6 月 (b) 及び 7 月と推測された. そこで、これらの時期の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を確認した. その結果、St.N と St.K のいずれの時期においても、表層から深度 20 cm まで間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の差がほとんどなく、底泥 0-2 cm 層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が見られた. このような間隙水リン濃度の深度分布が底泥からリンの溶出が起きる時に形成されることは、霞ヶ浦の高浜入りの底泥を用いた溶出実験で確認されている (細見・須藤, 1984). また、底泥からリン

の溶出が起きる時に底泥表層から下層の範囲で間隙水リン濃度の差がほとんど無い深度分布が形成されることは、アメリカの Lovejoy Pond でも確認されている (Amirbahman et al., 2013). 底泥からリンの溶出が起きる時にこの深度分布が形成された理由は、底層の DO 濃度の低下に伴い、間隙水リン濃度の高い層が表層へ移動するため (Amirbahman et al., 2013) だと考えられる. 実際に本調査でも、間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなった深度は、底泥からリンの溶出が起きる前には St.N と St.K でそれぞれ 4-6 cm, 10-12 cm であったのに対し、底泥から溶出が起きた時期には両地点共に 0-2 cm であった. つまり、この時期には、濃度の最も高かった表層からリンが溶出していた (Amirbahman et al., 2013) と考えられる.

一方、本調査において、底泥からリンが溶出していた時期に、先行研究で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で最も $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる深度分布 (Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017) は確認されなかった. 底泥表層から 5-10 cm 下で最も $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる深度分布は、底層 DO 濃度が 6.0 mg l^{-1} 以上で、表層と底層の DO 濃度差もほとんどない St.N の 8 月と 9 月、St.K の 10 月に確認された. 特に 10 月の St.K では、間隙水的全層平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 0.146 mg l^{-1} と調査期間内で最も高くなり、その深度分布の中でも最大濃度を示した 6-8 cm 層の 0.422 mg l^{-1} は調査期間内で最も高い濃度であった. また、濃度勾配も底泥からのリンの溶出が起きていた北浦の 6 月 (b) の値と同等であった. つまり、従来の底泥からのリンの溶出機構に基づくと、10 月の St.K では、間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高い深度が起点 (Amirbahman et al., 2013) となって底泥からリンが溶出していたと考えられる. しかし、茨城県霞ヶ浦環境科学センターが 10 月の調査の 10 日後に St.K で実施した水質観測による底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 0.024 mg l^{-1} であり、本調査の 10 月の底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の 0.032 mg l^{-1} に比べて低下していた. また、8 月と 9 月の St.N における底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度についても同様に茨城県霞ヶ浦環境科学センターの観測

結果と比較したところ、濃度が上昇していないことが確認された。つまり、底泥表層から 5-10 cm 下で最も濃度が高くなる深度分布が形成され、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の濃度勾配があっても、底泥からリンの溶出が起きるわけでは無い（河合他, 1984）ことが明らかとなった。おそらく、底層 DO 濃度が高いことから、底泥表層に酸化層が形成されたために底泥から溶出が起きなかった（小林・西村, 1991; Penn et al., 2000; Schauser et al., 2006）ためだと考えられる。

底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布については、本調査では底層が嫌気状態の時に確認されているのに対し、先行研究では夏季に確認されている。この結果と夏季の霞ヶ浦が polymictic な特徴を持つことを考慮すると、底層水の嫌気、好気の入れ替わりに伴い、底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる分布が形成される可能性が考えられる。しかし、本調査では底層水の嫌気、好気の変動に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を正確に把握できていないため、詳細は不明である。このような深度分布が形成される機構を解明するためには、底層水の嫌気、好気状態の変化に伴い現地調査をすることが望まれる。しかし、polymictic な湖沼では、底層の嫌気、好気状態が変化する時期を予測することが非常に困難なために、底層水の嫌気、好気状態の入れ替わりに伴い調査することは難しい。そのため、どのような条件で底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が形成されるのかを判断するためには、polymictic な状況を再現した室内実験により確認することが望まれる。

3.5 まとめ

夏季に底泥表層から 5-10 cm 下で最も高くなり、底泥直上水と間隙水のリンの濃度勾配が夏季に一年を通して大きくなることが先行研究により確認されている霞ヶ浦において、底泥からリンの溶出が起きている時の間隙水リン濃度の深度分布を把握することを目的とし、先行研究と同様な現地調査により、間隙水リン濃度の深度分布、底泥直上の DO 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化を調査した。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 霞ヶ浦のような polymictic な湖沼における月 1 回程度の現地調査で、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度だけで底泥からリンの溶出が起きている時期を把握することは難しいことが確認された。これは、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い時、または濃度勾配が大きい時期に必ずしも底泥からリンの溶出が起きるわけではないためである。特に濃度勾配は、調査日以前に起きた底泥からのリンの溶出の影響により小さくなることや、好気条件下での底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の低下により大きくなることに注意する必要がある。
- 2) 現地調査により底泥からリンの溶出が起きている時期を把握するためには、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配と底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度だけではなく、底泥からのリンの溶出に関わる底層の DO 濃度や $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度等の水質項目も考慮する必要があることが確認された。これは、底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配があつたとしても、底泥表層の酸化層や、底泥直上の $\text{NO}_3\text{-N}$ によって底泥からのリンの溶出が抑制される可能性があるためである。
- 3) 底泥からのリンの溶出が起きていた時期の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を見ると、表層から深度 20 cm まで深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の差が小さく、0-2 cm 層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が見られた。このため、間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$

濃度の最も高い 0-2 cm 層からリンが溶出していたと推測された.

- 4) 先行研究で確認されている, 夏季の底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる分布は底層 DO 濃度が高い時期に確認された. この時の底層と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配は高かったが, 底泥からのリンの溶出は起きていなかった. これは, 底泥表層に酸化層が形成されていたためだと推測された.
- 5) 底泥からリンが溶出する時期に, 先行研究で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布は確認できなかった. 霞ヶ浦においてこのような深度分布が形成される過程を把握するためには, polymictic な状況を再現した室内実験により確認することが望まれた.

第 4 章

室内溶出実験による底層 DO 濃度の変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化

4.1 はじめに

夏季の霞ヶ浦では、底泥間隙水のリン濃度が底泥表層から 5-10 cm 下で最も高くなる深度分布が確認されている (Ishii et al., 2009; Shinohara et al., 2017) こと、底層と間隙水のリンの濃度勾配 (以下「濃度勾配」) が最も高くなること (Ishii et al., 2009), 等が確認されていることから、霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構として、夏季に間隙水リン濃度が最も高くなった深度からリンが溶出する (Jimenez et al., 2003; Paytan et al., 2017) ものと考えられてきた。しかし、第 3 章で行った現地調査の結果、底泥からリンの溶出が起きた時には濃度勾配が高くなるものの、底泥 0-2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高く、深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に大きな違いが見られない深度分布が確認された。また、Ishii et al. (2009) 等で確認されている夏季の深度分布は秋季に確認され、濃度勾配が高いものの底泥からリンの溶出が起きていないことも確認された。つまり、夏季の霞ヶ浦では、Ishii et al. (2009) 等で確認されている深度分布が形成される時期や濃度勾配が大きくなる時期に、必ず底泥からリンが溶出するわけでは無いことが推測される。

Ishii et al. (2009) 等で確認されている夏季の深度分布は、諏訪湖 (河野他, 1984)

やカナダの Lake Simcoe (Dittrich et al., 2013), ドイツの Lower Havel (Gruneberg et al., 2015), アメリカの Lake Erie (Paytan et al., 2017) 等でも確認されている。しかし, このような深度分布が形成されている時期は, 全ての報告で湖水が好気条件の時であった。これらの結果は, 第 3 章の現地調査での結果と一致していることから, Ishii et al. (2009) 等で報告されている夏季の深度分布は, 湖水が好気状態である時に形成されることが推測される予想される。しかし, 常に底層が好気状態で維持されていることが推測される霞ヶ浦の冬季から春先には, Ishii et al. (2009) 等で確認されている深度分布は形成されていない (Shinohara et al., 2017) ために, 好気状態が維持されるだけではこの深度分布が形成されるとは考えにくい。一方で, これまでは夏季にこの深度分布が確認されていること, また, 夏季の霞ヶ浦では polymictic な特徴が見られることを考慮すると, 底層水の嫌気, 好気の入れ替わりに伴い, 底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる分布が形成される可能性が考えられる。

このような間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の形成過程を確認するには, 底層の嫌気, 好気状態の入れ替わりに伴う現地調査が必要になる。しかし, 現地において底層水の嫌気, 好気状態が入れ替わる時期を予測することが非常に難しいため, 現地調査により底層水の嫌気, 好気状態の入れ替わりに伴い実施することは非常に困難である。そのため, 短期間で嫌気, 好気状態の入れ替わりを再現できる室内溶出実験による検証が望まれる。

そこで本章では, 先行研究により夏季に底泥表層か 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる分布が見られている西浦湖心の底泥を用いた, 短期間の内に嫌気, 好気状態が入れ替わる状況を再現した室内溶出実験により, DO 濃度変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化と, その深度分布が底泥からのリンの溶出に及ぼす影響を把握することを目的とした。

4.2 方法

4.2.1 底泥コアの採取とその前処理

底層の DO 濃度が 9.7 mg l^{-1} と好気状態であった 2013 年 6 月 4 日に、西浦湖心 (Fig. 4-1) において、重力式コアサンプラー (離合社製 KG 型) とアクリル筒 (内径 7 cm, 長さ 50 cm) を用いて 14 本の底泥コアを、ペリスタルティックポンプ (Solinst 社製 Model410) を用いて底泥直上 50 cm の湖水を、それぞれ採取した。採取した底泥コアと直上水を実験室に持ち帰った後、12 本の底泥コアについては、下端の底泥を取り除くことで底泥の厚さ (泥厚) を 22 cm に調整した。また、底泥直上水については、現地で採取した湖水のろ液 (Whatman 社製 GF/F) に入れ換えた。

4.2.2 溶出実験の概要

本研究で実施した溶出実験は、先行研究 (Ishii et al., 2009) に準じて行った。なお、嫌気状態は底泥コアの上端をブチル製のゴム栓で密栓 (Ishii et al., 2009) することで、好気状態は底泥直上水を空気で曝気 (Gunnars and Blomqvist, 1997; Doig et al., 2017) することで再現した (Fig. 4-2)。なお、嫌気状態を再現する際に窒素ガス等を用いなかった理由は、なるべく現地状況を再現するためである。そのため、実験開始後数日の間は直上水に DO が 0 mg l^{-1} になっていない。実験期間は、第 2 章で述べたように、西浦湖心では 15 日ほど底層水の嫌気状態が続く可能性があるため、15 日間の嫌気状態と 15 日間の好気状態の合計 30 日間とした。

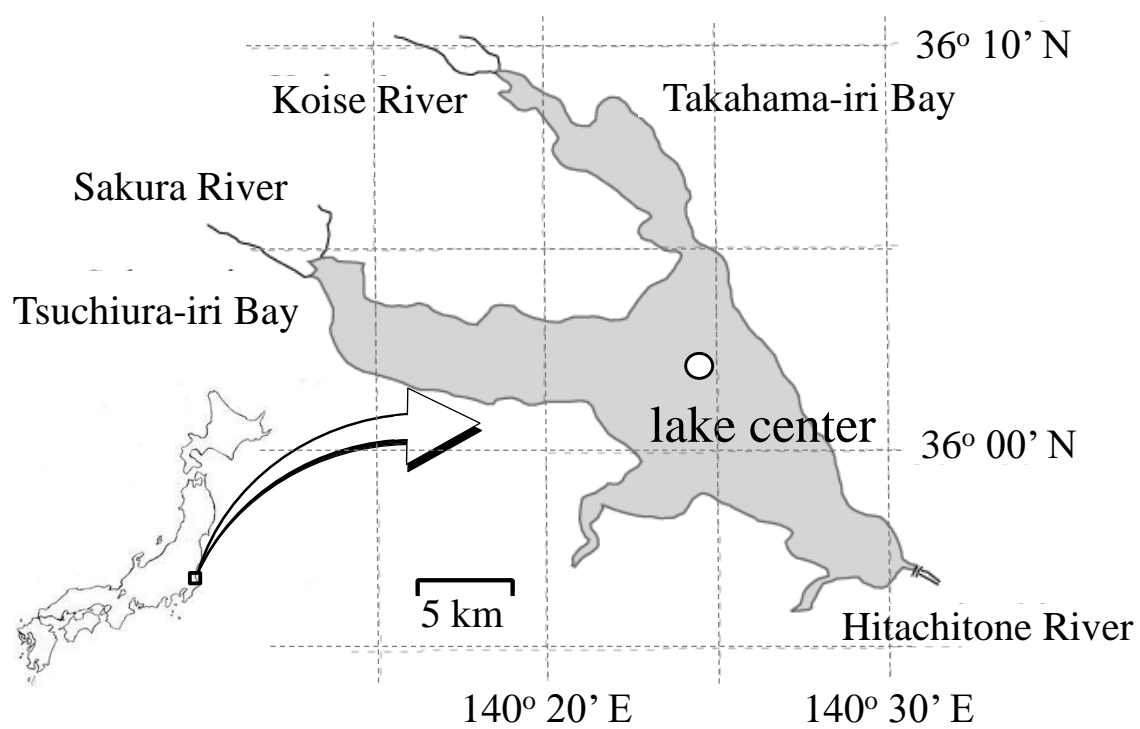


Fig. 4-1 西浦における調査地点

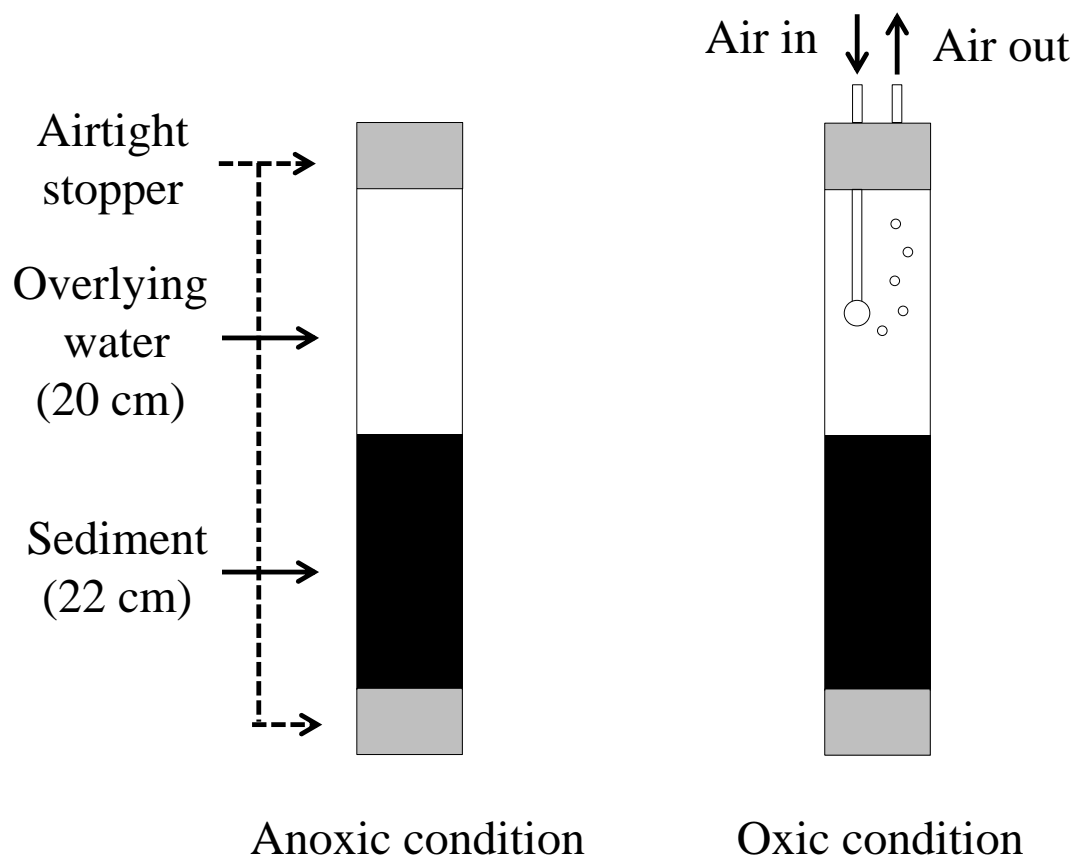


Fig. 4-2 嫌気状態（左）と好気状態（右）の溶出実験の模式図

直上水と間隙水試料の採取は実験開始 0 日と 3, 5, 15, 18, 23, 30 日後に行い、実験開始日には泥厚を調整していない 2 本の底泥コアを、その他の日には泥厚を調整した底泥コアを 2 本ずつ分析に供した。なお、泥厚を調整した底泥コアは、実験期間中、夏季の霞ヶ浦の底層の平均水温である 25 °C の暗所に静置した。

4.2.3 直上水と間隙水試料の採取及び分析方法

直上水と間隙水試料は窒素雰囲気下で以下のように採取した。まず、窒素ガスを吹き付けながら二価鉄 (Fe^{2+}) 濃度測定用の試料を 2.5 ml 採取した後に、直上水の DO 濃度を蛍光式 DO センサー (HACH 社製 HQ30d) で測定した後、サイホンで直上水の全量を採取し直上水試料とした。直上水を取り除いた後も底泥に窒素ガスを吹き付けながら底泥を 2 cm 間隔でスライスし、窒素ガスで満たしたグローブボックス内で均一に混ぜ、その一部を気相が残らないよう遠沈管に詰めた。その遠沈管を 25 °C, 15,580 g (10,000 rpm), 20 min で遠心分離して得た上澄みをフィルター (Whatman 社製 GF/F) でろ過したものを間隙水試料とした。採取した直上水試料の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度及び間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は BRAN-LUEBBE 社製 AACS-II を用いて分析した。

また、 Fe^{2+} の分析は o-フェナントロリンによる比色分析法により行った。具体的な分析方法是以下のとおりである。直上水試料を採取する前に採取した 2.5 ml の Fe^{2+} 濃度測定用の試料を、あらかじめ o-フェナントロリン溶液 (蒸留水 20 ml に対して o-フェナントロリン塩酸塩一水和物 0.024 g) 0.25 ml と緩衝液 (酢酸ナトリウム 13.6 g を蒸留水約 100 ml に溶かし、氷酢酸 5.76 g 加え、蒸留水で 200ml に定量) 0.25 ml を封入した遠沈管に空気に触れないように入れ 2 時間ほど放置した後、

GF/F フィルターでろ過したものを吸光光度計 (SHIMADZU UV-2550) により 510 nm の吸光度を測定した。また、底泥の間隙率は、グローブボックス内で均一に混ぜた底泥試料の残りをを用いて、山本他 (1998) の方法により算出した。

4.2.4 間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布がリンの溶出に及ぼす影響の評価方法

底泥からのリンの溶出量の推定にはフィックの拡散方程式が用いられており、その算出方法には、底泥表層の間隙水リン濃度を用いる方法 (Urban et al., 1997 ; 山本他, 1998 ; Jimenez et al., 2003 ; 坂田他, 2006 ; Ishii et al., 2010 ; Dittrich et al., 2013; Paytan et al., 2017) と最も高くなった濃度を用いる方法 (Jimenez et al., 2003; Paytan et al., 2017) の 2 通りがある。その 2 つの方法により得られた溶出量の変化と、直上水のリン濃度の変化から算出される溶出量を比較することで、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響について評価した。

底泥からのリン溶出フラックスは、直上水と間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度勾配と拡散係数を用いて (1) 式 (Ishii et al., 2010) (以下「拡散フラックス」) から求めた。

$$F' = - \varphi D / \theta^2 \Delta C / \Delta Z \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 F は溶出フラックス ($\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)、 φ は底泥の間隙率、 D は拡散係数 ($1.21 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)、 θ^2 は $\varphi^{0.8}$ (Berner, 1980)、 $\Delta C / \Delta Z$ は直上水と間隙水の濃度勾配である。なお、濃度勾配は 1) 直上水と底泥 0-2 cm, 2-4 cm の間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を用いて深度の関数とした二次近似曲線を求め、微分して深度 0 cm における傾き

を濃度勾配とした算出法 (Holcombe et al., 2001) (以下「拡散フラックス (表層濃度)」) と, 2) 直上水と間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最大となる深度から濃度勾配とした算出法 (Jimenez et al., 2003; Paytan et al., 2017) (以下「拡散フラックス (最大濃度)」) の 2 つの方法より算出した. また, 拡散フラックスと併せて, 直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化から (2) 式を用いて溶出フラックス (以下「直上水フラックス」) を算出した.

$$F' = V \Delta C / \Delta d \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで, F' は溶出速フラックス ($\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$), V は単位面積当たりの, 高さ 18 cm の円柱に含まれる直上水の容量 (l m^{-2}), Δd は経過日数 (day), ΔC は Δd での濃度変化 ($\text{mg l}^{-1} \text{ day}^{-1}$) である.

4.3 結果

4.3.1 直上水の DO 濃度の変化

実験期間における直上水の DO 濃度の変化を Fig. 4-3 に示す. 実験開始時の直上水の DO 濃度は平均 9.7 mg l^{-1} と好気状態であったが, 3 日目には平均 1.8 mg l^{-1} まで低下し, 5 日目から底泥コアの上端をゴム栓で密栓し続けた 15 日目までは 0 mg l^{-1} で維持されていた.

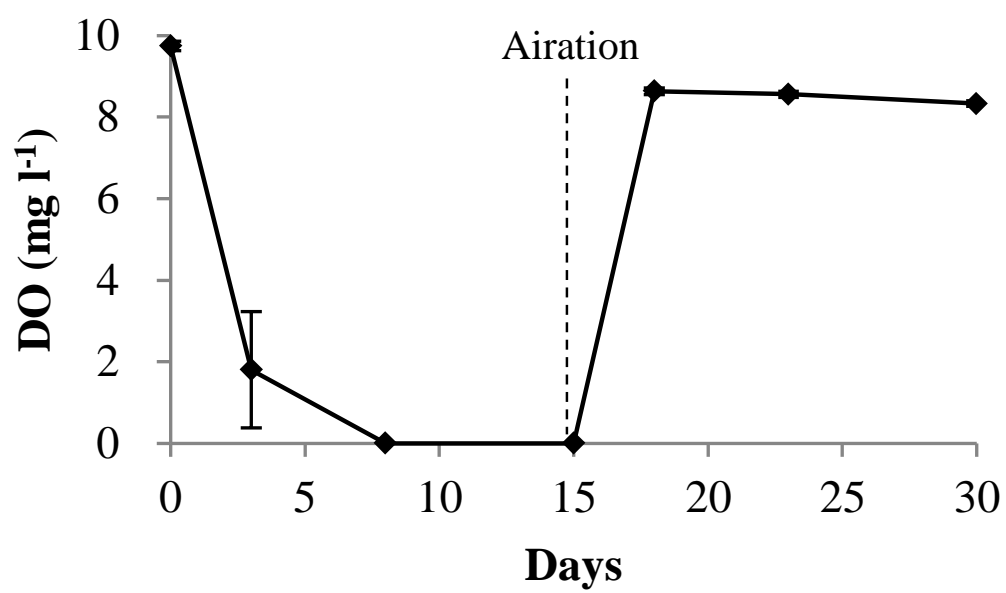


Fig. 4-3 実験期間中の直上水 DO 濃度の変化（値は平均値 \pm 標準誤差）

一方、直上水を空気で曝気した 15 日目以降は、15 日目の 0 mg l^{-1} から 23 日目には平均 8.6 mg l^{-1} まで急激に上昇し、実験終了時の 30 日目まで平均 8.5 mg l^{-1} で推移した。

4.3.2 直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化

実験期間における直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化を Fig. 4-4 に示す。直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は DO 濃度の変化に合わせて変化しており、実験開始から直上水の DO が残っていた 3 日目までは実験開始の 0.01 mg l^{-1} のままで推移したが、底層 DO 濃度が 0 mg l^{-1} になった 8 日目には平均 0.22 mg l^{-1} まで上昇し、底泥コアの上端をゴム栓で密栓し続けた 15 日目には平均 0.23 mg l^{-1} まで上昇した。

一方、直上水を空気で曝気した 15 日目以降は、15 日目から 23 日目には平均 0.23 mg l^{-1} から平均 0.11 mg l^{-1} まで低下したものの、その後は実験終了時まで平均 0.14 mg l^{-1} とほとんど変化はなく、実験終了時の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は実験開始時の濃度を上回っていた。

4.3.3 直上水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化

実験期間における直上水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化を Fig. 4-5 に示す。実験開始時の直上水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は 0.01 mg l^{-1} とわずかに検出限界濃度を超える濃度であったが、3 日目には検出されなくなり、その状態が底泥コアの上端をゴム栓で密栓し続けた

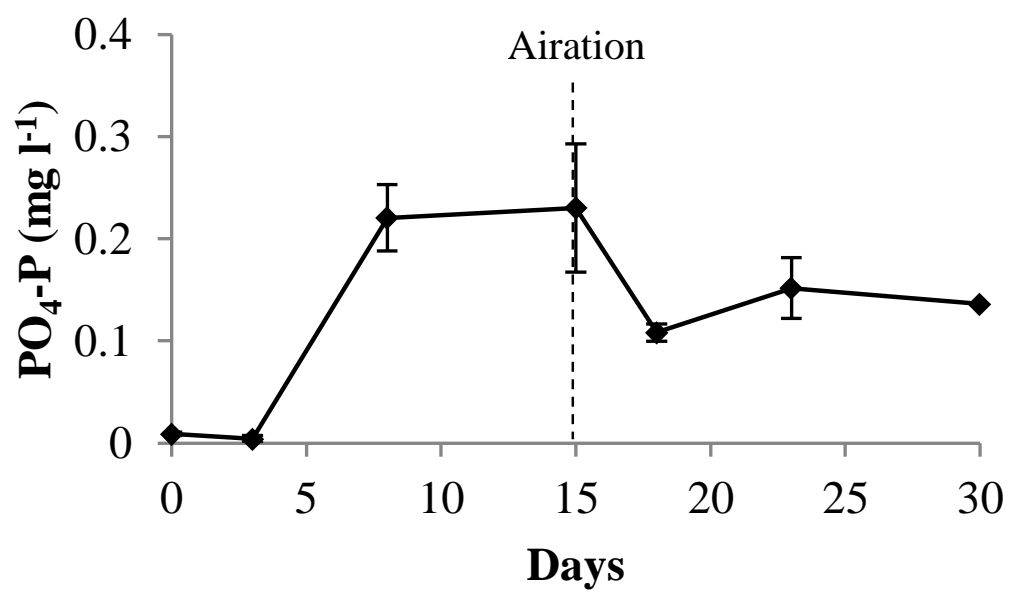


Fig. 4-4 実験期間中の直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化（値は平均値 \pm 標準誤差）

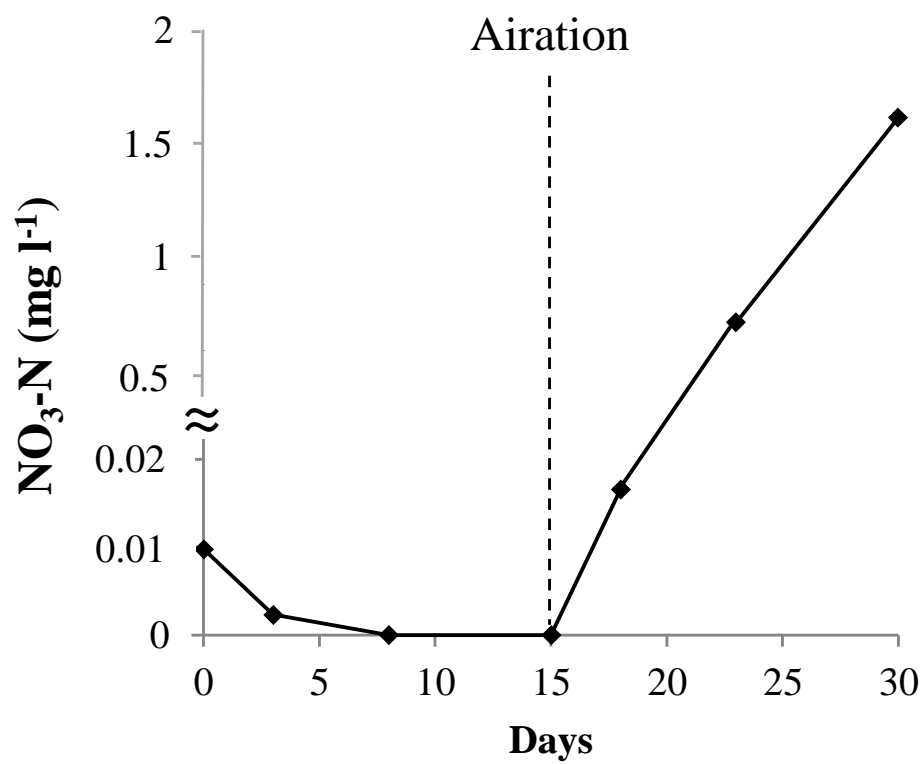


Fig. 4-5 実験期間中の直上水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化

15 日目まで 0 mg l^{-1} が維持されていた.

一方, 直上水を空気で曝気した 15 日目以降では, 18 日目には 0.02 mg l^{-1} とわずかに上昇した程度であったが, その後急激に上昇し, 23 日目には 0.74 mg l^{-1} , 実験終了時には 1.61 mg l^{-1} となった.

4.3.4 直上水の Fe^{2+} 濃度の変化

実験期間における直上水の Fe^{2+} 濃度の変化を Fig. 4-6 に示す. 実験開始時の直上水の Fe^{2+} 濃度は平均 0.20 mg l^{-1} で, 3 日目には平均 0.17 mg l^{-1} と低下したものの, 8 日目の平均 0.24 mg l^{-1} , 15 日目の平均 0.30 mg l^{-1} と, 底泥コアの上端をゴム栓で密栓し続けた 15 日目まで概ね時間と共に上昇した.

一方, 直上水を空気で曝気した 15 日目以降は, 23 日目には平均 0.23 mg l^{-1} と少し低下した程度であったが, 23 日目には平均 0.08 mg l^{-1} まで低下し, 30 日目には平均 0.04 mg l^{-1} となった.

4.3.5 間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化

実験期間中の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化を Fig. 4-7 に示す. 各調査日の全層平均濃度の変化を見ると, 底泥コアをゴム栓で密栓した期間では, 実験初期の平均 0.34 mg l^{-1} , 3 日目の平均 0.35 mg l^{-1} , 8 日目の平均 0.39 mg l^{-1} と時間と共に上昇したが, 15 日目には平均 0.23 mg l^{-1} と低下した. また, 直上水を空気で曝気

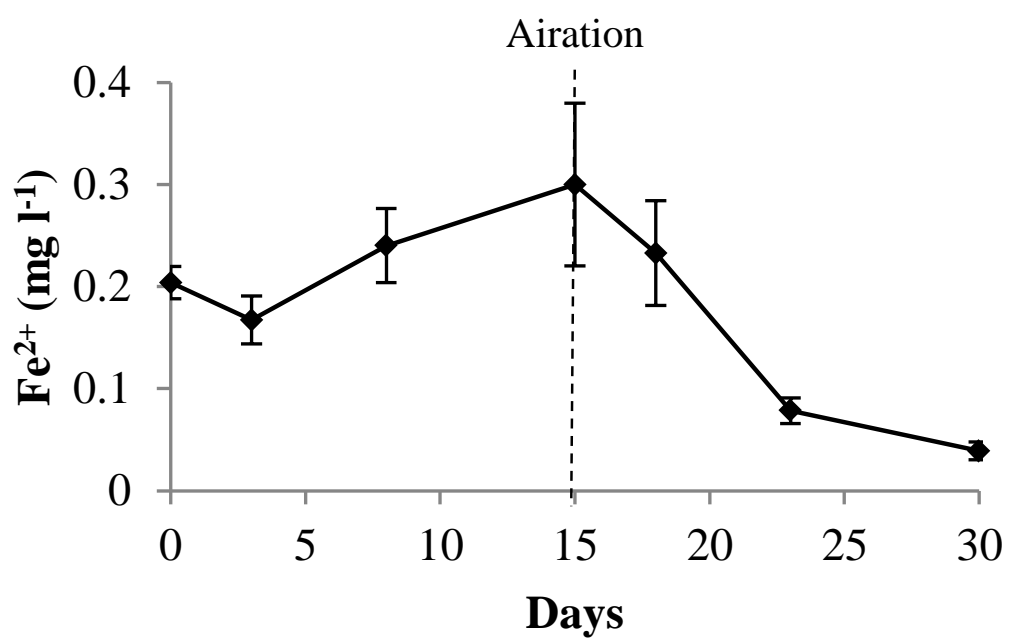


Fig. 4-6 実験期間中の直上水 Fe^{2+} 濃度の変化（値は平均値±標準誤差）

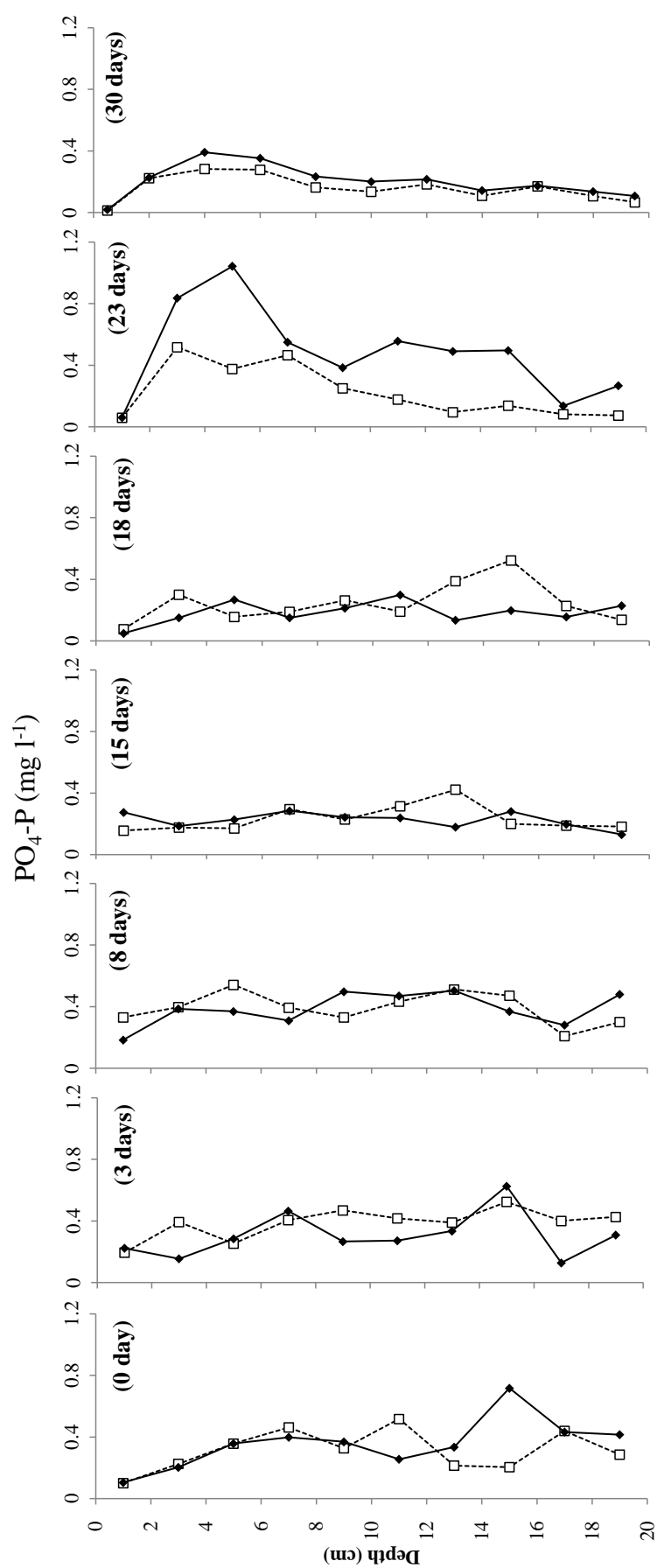


Fig. 4-7 実験期間中の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化

(実線と破線は、それぞれの日に分析に供した2本の底泥コアの分布)

した後は、18 日目の平均 0.22 mg l^{-1} と 15 日目と同等であったが、23 日目には平均 0.35 mg l^{-1} まで上昇し、30 日目には平均 0.19 mg l^{-1} に低下した。

一方、底泥 0-2 cm 層での濃度変化を見ると、底泥コアをゴム栓で密栓した期間では、実験初期の平均 0.10 mg l^{-1} から 3 日目の平均 0.21 mg l^{-1} 、8 日及び 15 日目は平均 0.24 mg l^{-1} と時間と共に上昇した。また、直上水を空気で曝気した後は、18 日及び 23 日目には平均 0.06 mg l^{-1} と低下し、30 日目には平均 0.02 mg l^{-1} まで低下した。

各分析日で最も高かった深度とその濃度の変化を見ると、底泥コアをゴム栓で密栓した期間では、実験初期の底泥 14-16 cm 層の 0.46 mg l^{-1} 、3 日目では 14-16 cm 層の平均 0.57 mg l^{-1} 、8 日目では 12-14 cm 層の平均 0.51 mg l^{-1} 、15 日目では 12-14 cm 層の平均 0.30 mg l^{-1} と、主に 12-16 cm の範囲で見られた。また、直上水を空気で曝気した後は、18 日目では 14-16 cm 層の平均 0.36 mg l^{-1} 、23 日と 30 日目には 4-6 cm 層のそれぞれ平均 0.71 mg l^{-1} 、 0.34 mg l^{-1} であった。なお、15 日目には底泥全層で黒色を呈していたが、直上水を空気曝気した後の 23 日目以降では底泥表層およそ 1 cm の範囲で酸化層と思われる茶褐色の層が見られた。

4.3.6 直上水フラックスと拡散フラックスの変化

分析した 2 本の底泥コアの分析結果から得られた拡散フラックス（表層濃度）と拡散フラックス（最大濃度）、直上水の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化から算出した直上水フラックスの変化を Fig. 4-8 に示す。直上水フラックスは、底泥コアをゴム栓で密栓した期間では、0-3 日目のほぼ $0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であったが 3-8 日目には平均 $8.24 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と高くなり、8-15 日目には再びほぼ $0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ になった。一方、直上水を

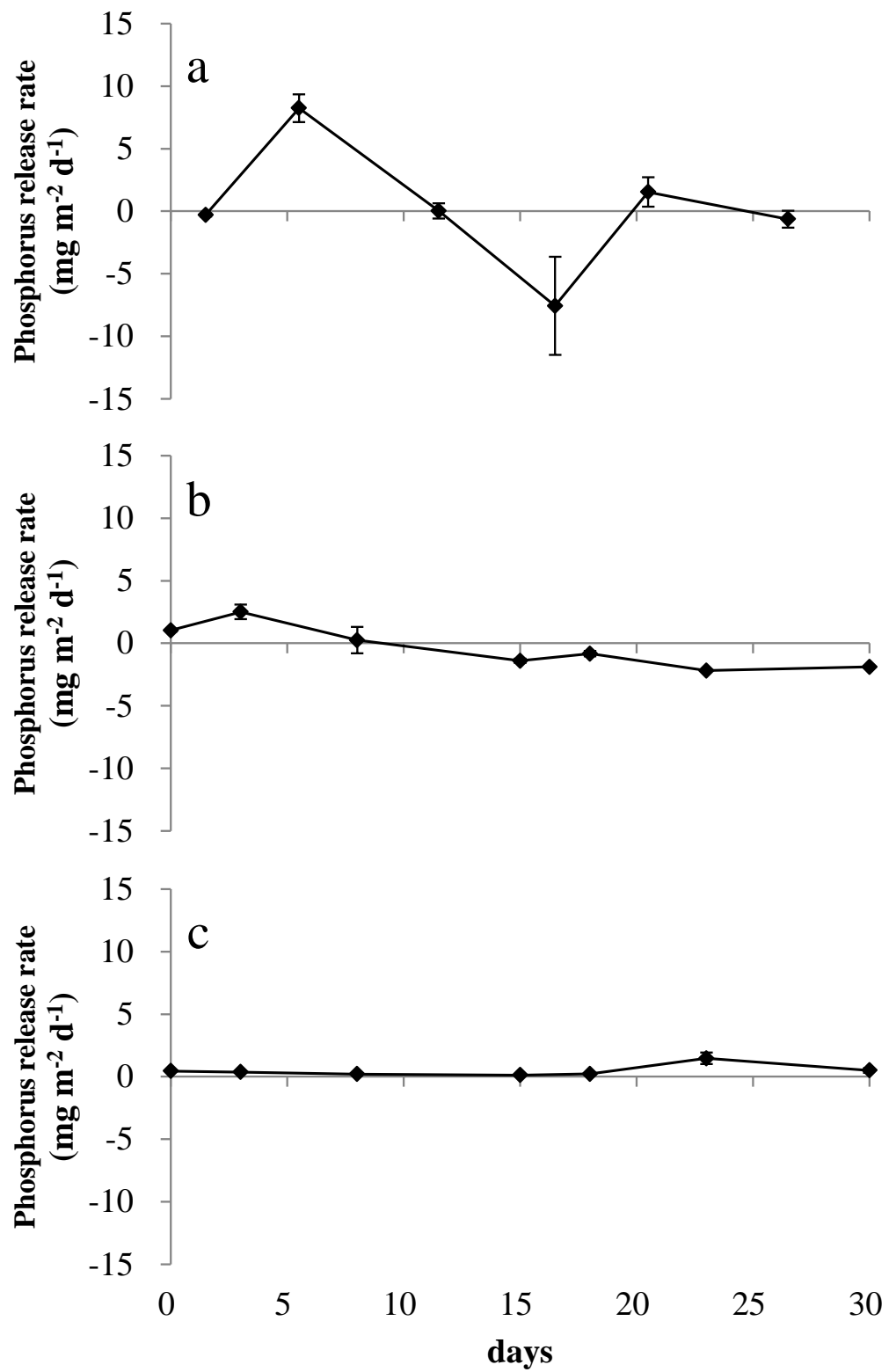


Fig. 4-8 実験期間中の直上水フラックス (a), 拡散フラックス (表層濃度) (b), 拡散フラックス (最大濃度) (c) の変化 (値は平均値±標準誤差)

空気で曝気した 15 日目以降では、15-18 日目には平均 $-7.57 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と負の値になったが、18 日目以降はほぼ $0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で推移した。

拡散フラックス（表層濃度）は、底泥コアをゴム栓で密栓した期間では、実験開始時の $1.03 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ から 3 日目には平均 $2.51 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と高くなったが、8 日目以降は 8 日目の $0.25 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、15 日目の $-1.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と低下した。また、直上水を空気で曝気した 15 日目以降は、18 日目の $-0.83 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、23 日目の $-2.19 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、30 日目の $-1.89 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と常に負の値であった。

一方、拡散フラックス（最大濃度）は拡散フラックス（表層濃度）の変化とは異なり、実験期間中、常に正の値で変化した。また、その最大値は 23 日目の平均 $1.47 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であるが、その他の日の溶出フラックスの平均は $0.31 \pm 0.14 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と、ほとんど $0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で推移した。

4.4 考察

4.4.1 本溶出実験の現場再現性の確認

本研究では、室内溶出実験なので、どれほど現場の状況を再現できていたかが重要になる。そこで、直上水の DO 濃度の推移や $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の挙動がどれほど現場の状況を再現できていたかを確認した。

直上水の DO 濃度の推移を見ると、実験開始時の平均 9.7 mg l^{-1} が 3 日目には 1.8 mg l^{-1} 、5 日目には 0 mg l^{-1} と時間と共に低下していた。これらの期間での DO 濃度低下速度を計算すると $1.9\text{-}2.3 \text{ mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ となり、霞ヶ浦の現地観測で報告されている $1.8\text{-}4.0 \text{ mg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ （石川他, 1989; 小松他, 2010）と同程度の値であった。また、底泥の溶存酸素消費量（Sediment Oxygen Demand, SOD）は $0.35\text{-}0.47 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

となり、霞ヶ浦湖心における SOD の調査結果の $0.36 \pm 0.14 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (霜鳥他, 2017) と同等であった。

底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 0.01 mg l^{-1} から 15 日目には 0.23 mg l^{-1} まで上昇していた。この上昇した分が霞ヶ浦の全層均一に混ざると仮定した場合、湖水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 0.008 mg l^{-1} 上昇することになる。一方、2004-2014 年の西浦湖心における観測結果（公共用水域データ）を基に、底泥からのリンの溶出により上昇する湖水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を算出すると $0.016 \pm 0.008 \text{ mg l}^{-1}$ となり、本溶出実験による濃度上昇は現場で確認されている濃度上昇の範囲内であった。

以上の結果から、本溶出実験では、現場で起きている状況を概ね再現できていることが確認された。

4.4.2 DO 濃度の変化に伴う直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Fe^{2+} 濃度の変化

直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、底泥コアをゴム栓で密閉した期間では DO 濃度の低下に伴い上昇しており、霞ヶ浦の底泥を用いた溶出実験による先行研究（細見・須藤, 1984; Ishii et al., 2009）と同様に、嫌気状態時に底泥からリンが溶出したことが確認された。また、実験開始時の直上水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、底泥からのリンの溶出を抑制する基準の $0.4\text{-}0.5 \text{ mg l}^{-1}$ (Andersen, 1982; Gabriel et al., 2006) を大幅に下回る 0.01 mg l^{-1} 以下で推移していたことから、本溶出実験では $\text{NO}_3\text{-N}$ による底泥からのリンの抑制効果はなかったものと推測される。

一方、直上水を空気で曝気した後は、実験終了時まで直上水は好気状態が維持さ

れていたものの、直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は 15 日目から 18 日目にかけて低下しただけで、18 日以降では濃度の低下は確認されなかった。この結果は、第 3 章の現地観測で確認された結果と同様で、好気条件になってもしばらく $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下しないことが溶出実験でも確認された。同様な現象は、スウェーデンの Lake Mälaren の底泥を用いた嫌気、好気溶出実験においても確認されており、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下しない原因はリンと吸着する Fe が不足しているためで、 Fe/P のモル比が 2 を下回ると Fe とリンの吸着が起こりにくくなることが報告されている (Gunnars and Blomqvist, 1997)。そこで、直上水の Fe^{2+} と $\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比の推移を確認したところ、底泥コアをゴム栓で密封した期間では実験開始時の 13, 3 日目の 25, 8 日目の 0.6, 15 日目の 1.3 と推移し、好気条件に移行した後は 18 日目の 1.2 から 23 日目には 0.29 まで低下し、30 日目には 0.16 となった (Fig. 4-9)。この結果と直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の推移を比較すると、 $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比が 1.3 であった 15 日目から 18 日目にかけて直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下しているが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比が 1.2 であった 18 日目から 23 日目にかけては直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下していないことが確認された。つまり、霞ヶ浦において Fe^{2+} と $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着するための $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比は 1.2 から 1.3 の間であると推測される。このモル比は Gunnars and Blomqvist (1997) で報告されている値に比べてやや低い、Gächter et al. (1988) で報告されている 1.3 と同程度である。以上のことから、23 日目以降の好気状態時に直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下しなかった理由は、直上水の Fe^{2+} 濃度の低下したために $\text{PO}_4\text{-P}$ が Fe^{2+} と吸着できず、直上水に残ったためだと考えられる。

一方、23 日目以降は、直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下していないにも関わらず、直上水 Fe^{2+} 濃度は 30 日目にかけて低下した。つまり、直上水の Fe^{2+} 濃度が低下する要

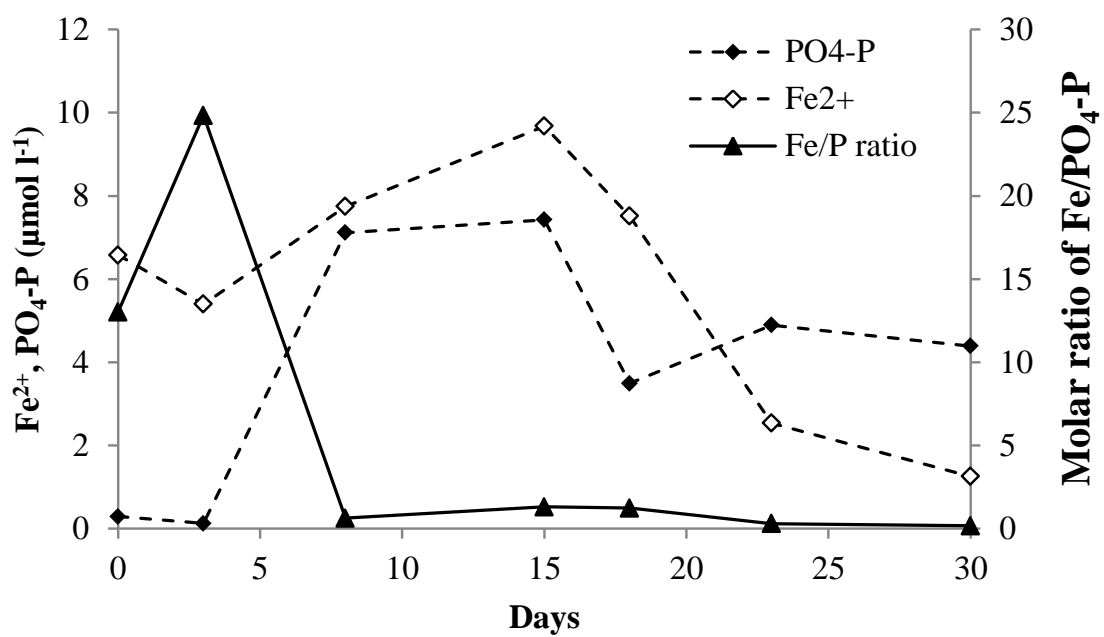


Fig. 4-9 直上水の Fe^{2+} , $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比の推移

因は、 $\text{PO}_4\text{-P}$ との吸着過程以外にもあることが推測される．その機構の一つに硫化鉄 (FeS) の生成が考えられる (Gunnars and Blomqvist, 1997)．湖水中の硫黄の分析はしていないため不明ではあるが、霞ヶ浦の底泥からメタンが溶出している (Utsumi et al., 1998) ことを考慮すると、底泥内で硫黄還元反応が起き、底泥から硫黄が溶出する可能性はある．つまり、湖水中の硫黄も、底泥から溶出したリンが好気状態になってもなかなか沈降しない要因の一つと推測される．

4.4.3 DO 濃度の変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化

直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、実験開始 3 日目の 0.01 mg l^{-1} から 8 日目の 0.22 mg l^{-1} まで上昇した．また、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の上昇に伴い、DO 濃度は 1.8 mg l^{-1} から 0 mg l^{-1} まで低下し、 Fe^{2+} 濃度は 0.17 mg l^{-1} から 0.24 mg l^{-1} まで上昇した．これらのことから、3 日目から 8 日目にかけて、DO 濃度の低下に伴う Fe 還元反応が起きた (Wauer et al., 2005; Katsev et al., 2006; Dittrich et al., 2009) ために底泥からリンが溶出した (Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003; Ahlgren et al., 2006; Schauser et al., 2006) ことが推測される．

そこで、3 日目と 8 日目の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を見ると、共に表層から深度 20 cm までの範囲で深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に大きな違いが見られない深度分布で、最も濃度が高い層もそれぞれ 14-16 cm, 12-14 cm と下層であった．このような深度分布は、底泥からリンが溶出した期間だけではなく実験開始から 18 日目まで見られ、実験開始時から 18 日目までの間で最も濃度が高かった深度は 12-16 cm

の範囲にあった。

しかし、実験開始後 23 日には、底泥表層から 4-6 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が実験期間で最も高く、深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に差が見られる深度分布が確認された。この深度分布は、従来夏季の霞ヶ浦で確認されている深度分布（細見・須藤，1984）や第 3 章の現地観測において秋に確認された深度分布と酷似している。また、この深度分布が形成されたのは、直上水 DO 濃度が 8.6 mg l^{-1} の好気条件時であり、第 3 章の現地観測結果や、諏訪湖（河野他，1984）やカナダの Lake Simcoe（Dittrich et al., 2013）、ドイツの Lower Havel（Gruneberg et al., 2015）、アメリカの Lake Erie（Paytan et al., 2017）とも一致する。

このように、先行研究と第 3 章の現地観測結果で確認されている、底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が本溶出実験により再現できたことから、このような深度分布は嫌気状態後の好気状態時に形成されることが明らかとなった。つまり、霞ヶ浦において夏季にこのような深度分布が確認された理由は、夏季の霞ヶ浦が polymictic な特徴を持つためであると考えられる。同様な深度分布は、霞ヶ浦以外の湖沼でも、中国の太湖（Zhang et al., 2014）や草湖（Liu et al., 2016）ドイツの Lower Havel（Grüneberg et al., 2015）で確認されている。この深度分布が形成される時の間隙水 DO 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係を見ると、間隙水中に酸素が存在する範囲では間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低く、DO 濃度が 0 mg l^{-1} になった深度で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる（Zhang et al., 2014; Grüneberg et al., 2015; Liu et al., 2016）。つまり、嫌気状態後の好気状態時にこのような深度分布が形成された理由は、底泥表層に形成された酸化層内では Fe の酸化反応が起きるために間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下する（Penn et al., 2000; Sondargaard et al., 2003）が、酸化層直下の底泥では嫌気状態が維持されているため、Fe 還元反応（Dittrich et al., 2009）により間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が上昇したためだと考えられる。

一方で、嫌気状態が維持されている期間で時間とともに上下層の間隙水の濃度差が無くなった要因としては、濃度が高い層から濃度の低い層へ、濃度勾配によって移動 (Hupfer et al. 1998; Søndergaard et al., 2003; Wilson et al. 2010) したためだと考えられる。なお、同じ還元層であっても、直上水が嫌気条件時には濃度が低く、好気条件時には酸化層直下で濃度が高くなった理由については本研究では解明することはできなかった。おそらく底泥の酸化還元電位が関わっていると推測されるが、詳細を把握するには酸化還元電位と間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の関係を調査することが必要である。

このように、直上水が嫌気状態から好気状態へ移行する際に、間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布は大きく変動するため、polymictic な湖沼で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を正確に把握するには、底層水の嫌気、好気状態の変化に伴う調査が必要になる。特に、嫌気状態から好気状態になった時には、底泥表層では酸化層が形成されるために間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低下するが、酸化層直下では濃度が高くなるため、底泥表層の間隙水濃度を把握するには酸化層と還元層に分けて分析することが望まれる。しかし、底泥表層数 mm の範囲で酸化層が形成される (Penn et al., 2000; Dittrich et al., 2013) 場合には、酸化層のみの間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を分析することは非常に難しい。そのため、底泥表層の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を把握するには、直上水の DO 濃度から酸化層の有無を推測することが必要である。

4.4.4 直上水フラックス及び拡散フラックスの変化から推測される間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響

拡散フラックス (表層濃度) は、底泥をゴム栓で密栓した期間では主に正の値を、

直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下した直上水を空気で曝気した期間では主に負の値を示しており、直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化と同様な変化を示した。このことから、底泥からのリンの溶出は底泥表層から起きたことが推測される。

続いて、拡散フラックス（表層濃度）と直上水フラックスを比較した。しかし、直上水フラックスは分析した異なる 2 時期の間の平均フラックスであるため、分析した時の瞬間値（Urban et al., 1997）である拡散フラックス（表層濃度）及び拡散フラックス（最大濃度）と直接比較することはできない。そこで、2 時期の拡散フラックスの平均値をその間の平均拡散フラックスとし、直上水フラックスと比較した。なお、15-18 日目は好気条件であるのに対し 15 日目の拡散フラックスは嫌気条件時の値であるため、15-18 日目の拡散フラックスは 18 日目の拡散フラックスをそのまま用いた。

その結果、特に直上水の DO 濃度が 0 mg l^{-1} になる期間の 3-8 日目と 0 mg l^{-1} から好気状態へ移行した期間の 15-18 日目に違いが見られた（Fig. 4-10）。拡散フラックス（表層濃度）と直上水フラックスが一致しない現象は他の湖沼（Enell and Löfgren, 1988; Urban et al., 1997; Hupfer and Lewandowski, 2005; 坂田他, 2006）でも確認されており、その理由の 1 つは、拡散以外による溶出、つまり底泥表面での有機物の分解のように間隙水を經由しない溶出過程等が考慮されていないためと報告されている（Urban et al., 1997; 坂田他, 2006）。この理由により、15-18 日目に両者の値に違いが表れたものと推測される。15 日目から 18 日目にかけては、直上水の曝気に伴う Fe と $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着（小林・西村, 1991）により沈降（Gunnars and Blomqvist, 1997）したため、直上水フラックスが低下したと推測される。しかし、このような物理吸着及び沈降過程がフィックの拡散方程式では考慮されていないため、拡散フラックスと直上水フラックスの値が異なったものと考えられる。また、両者の値が一致しないもう一つの理由として、底泥表層で起こる早い変化を

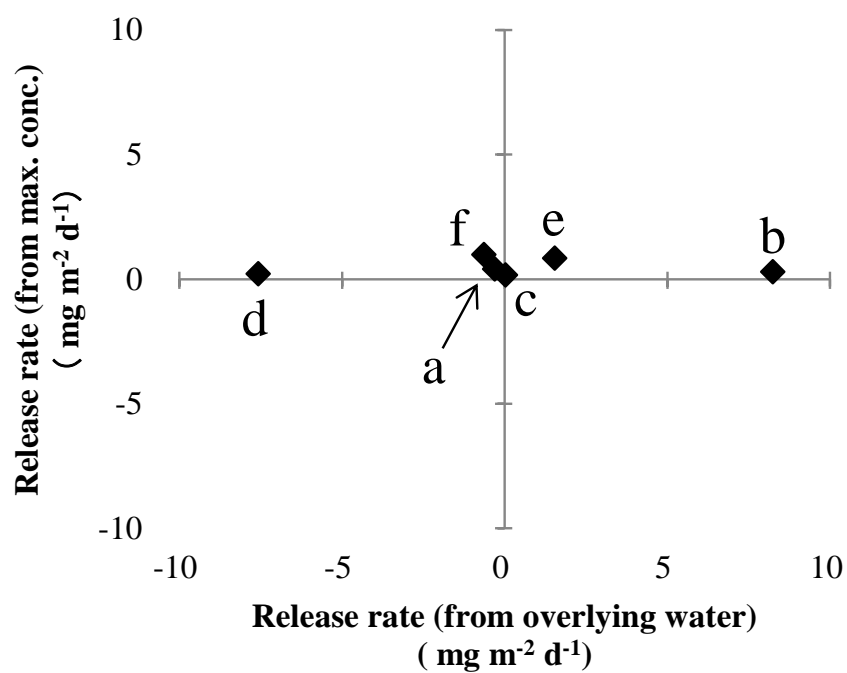
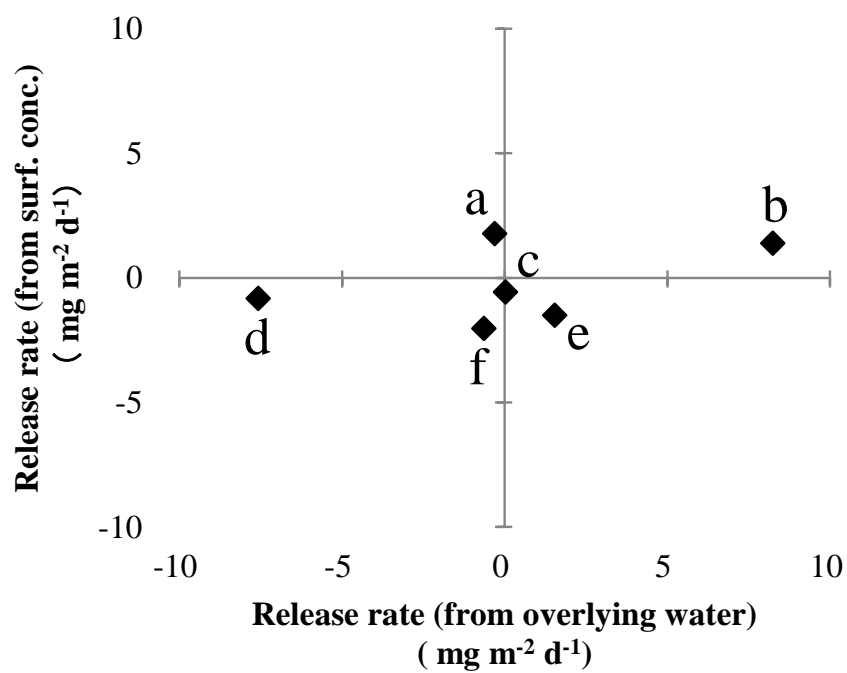


Fig. 4-10 直上フラックスと拡散フラックス（表層濃度）（上），
直上水フラックスと拡散フラックス（最大濃度）（下）の比較
（a: 0-3 日目, b: 3-8 日目, c: 8-15 日目, d: 15-18 日目, e: 18-23 日目, f: 23-30 日目）

把握することが難しいためだと報告されている (Urban et al., 1997). Enell and Löfgren (1988) は、直上水が好気状態である時には下層ほど間隙水リン濃度が高くなるが、嫌気状態に移行すると表層 1 cm 以内の範囲で表層ほど濃度が高くなり、その後、時間と共にその後表層濃度が低下することで上下層の濃度差が小さくなるであろうと報告している (Fig. 4-11). 霞ヶ浦においても、第 3 章の現地調査や高浜入りの底泥を用いた溶出実験 (細見・須藤, 1984) により、底泥からのリンの溶出が起きる時期に底泥表層 2 cm の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる深度分布が確認されている。しかし、本研究と Enell and Löfgren (1988) の深度分布を比較すると、3 日目には下層ほど $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高く、8 日目には底泥上下層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度には差がほとんどことから、3 日目から 8 日目にかけて、底泥表層の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなったが 8 日目に再び低くなったことが推測される。このような底泥表層で濃度が高くなる深度分布は、霞ヶ浦以外の湖沼でもアメリカの Lake Salmon と Lake Lovejoy (Amirbahman et al., 2013) や、中国の太湖の一部 (Ding et al., 2015) で確認されているものの、その他の湖沼ではほとんど確認されていない (河野他, 1984; Carignan and Lean, 1991; Holcombe et al., 2001; Jimenez et al., 2003; Dittrich et al., 2013; Longhi et al., 2013; Scicluna et al., 2015; Grueberg et al., 2015; Liu et al., 2016; Paytan et al., 2017). 以上のことから、直上水が好気状態から嫌気状態に移行する際に底泥表層間隙水で濃度が高くなる深度分布は、非常に短い期間で形成・消失するものと推測される。

一方、拡散フラックス (最大濃度) の推移は、実験期間常に正の値を示し、直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の推移とは異なった。また、拡散フラックス (最大濃度) と直上水フラックスを比較すると、拡散フラックス (表層濃度) と直上水フラックスとの比較と同様に、3-8 日目と 15-18 日目で違いが見られた (Fig. 4-10). しかし、3-8 日目に両者の値が一致しなかった理由は、上述した底泥表層の濃度の推移では説明できな

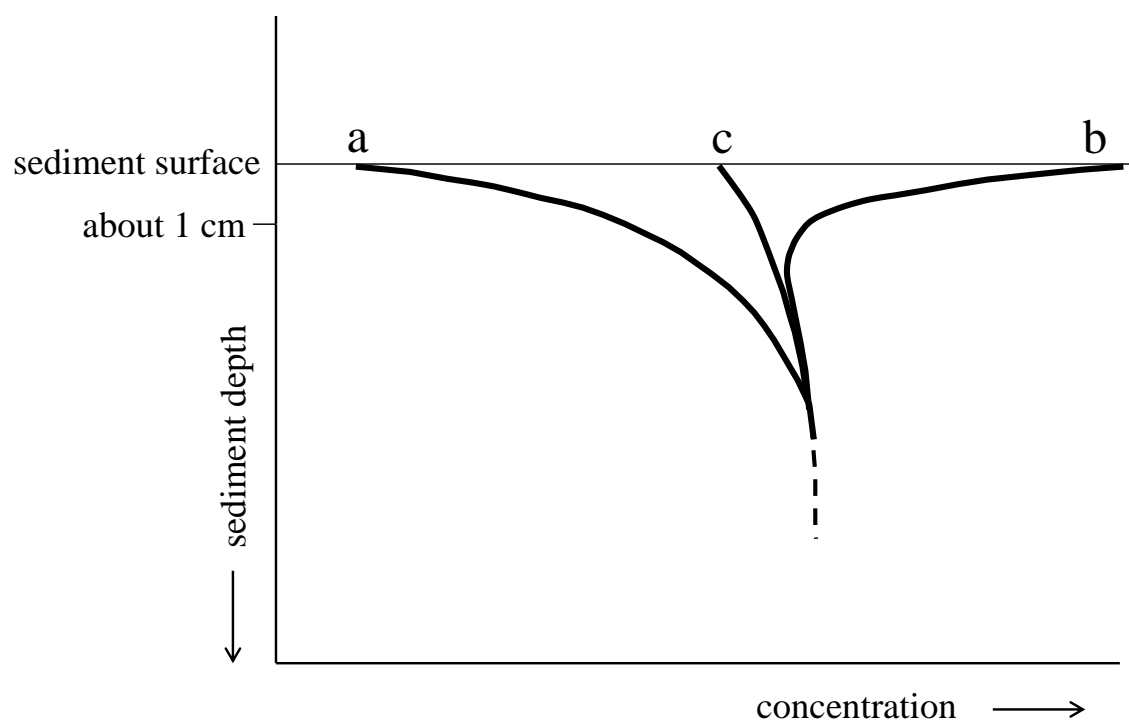


Fig. 4-11 想定される好気状態 (a) から嫌気状態 (b→c) に移行する際の
間隙水中のリン濃度の変化 (Enell and Löfgren, (1988)の図を修正)

い. というのも, 3 日目と 8 日目の拡散フラックス (最大濃度) を算出する際に用いた間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は, それぞれ 14-16 cm 層と 12-14 cm 層であるため, 間隙水を経由しない溶出は起きないためである. また, 仮に底泥下層で早い変化が起きていたとすると, 拡散フラックス (最大濃度) が直上水フラックスと同程度になるには, 3-8 日目の間に深度 12-16 cm の範囲の濃度が測定値の 6-30 倍ほど高くなる必要があり, その濃度は $3.0\text{-}15\text{ mg l}^{-1}$ となる. しかし, 本研究で確認された最大濃度は 1.0 mg l^{-1} 程度であり, 第 3 章での現地調査や霞ヶ浦の間隙水濃度に関する先行研究でも $3\text{-}15\text{ mg l}^{-1}$ の濃度が確認されたことは無い (Ishii et al., 2010; Shinohara et al., 2017). これらのことから, 3-8 日の間で間隙水濃度が $3\text{-}15\text{ mg l}^{-1}$ まで上昇し, 8 日目に約 0.5 mg l^{-1} まで低下したとは考えにくい. さらに, 下層からのリンの溶出に関する先行研究でも, ドイツの Lake Arendsee では表層 3-5 cm のリンが数年かけて移動する (Hupfer and Lewandowski, 2005) など, 長い時間を要することが報告されている (Søndergaard et al., 2003; Wilson et al., 2010).

以上のことから, 拡散フラックス (最大濃度) の変化は, 直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化と一致せず, その値も直上水フラックスと一致しなかったため, 深度 12-16 cm のリンは溶出には寄与しなかったことが推測される. 一方, 拡散フラックス (表層濃度) は, 1) 濃度拡散以外の過程が考慮されていない, 2) 底泥表層で起こる早い変化を把握できなかった, ことから直上水フラックスと一致しなかったが, その値の変化は直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化と同様であったことから, 底泥からのリンの溶出は底泥表層で起きた可能性が示唆される.

4.5 まとめ

短期間での DO 濃度変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化と、その深度分布が底泥からのリンの溶出に及ぼす影響を把握するために、西浦湖心の底泥を用い、短期間の内に嫌気、好気状態が入れ替わる状況を再現した室内溶出実験を行った。実験期間は 15 日間の嫌気状態と 15 日間の好気状態の合計 30 日間とし、間隙水と直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と直上水の DO 濃度を実験開始日と 3, 5, 15, 18, 23, 30 日後に測定した。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は DO 濃度の低下に伴い上昇したが、直上水を空気で曝気しても実験初期の濃度まで低下しなかった。これは、直上水の Fe^{2+} 濃度が低下したために $\text{PO}_4\text{-P}$ が Fe^{2+} と吸着できなかったためである。なお、霞ヶ浦では $\text{Fe}^{2+}/\text{PO}_4\text{-P}$ のモル比が 1.3 を下回ると Fe^{2+} と $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着しにくくなることが推測された。
- 2) 底泥からリンが溶出した時の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布は、深度別の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度にほとんど差が無い分布が形成され、直上水を空気で曝気した後に底泥表層から 4-6 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が形成された。つまり、夏季の霞ヶ浦が polymictic な特徴を持つために、夏季において表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる深度分布が形成されることが明らかとなった。なお、好気条件時にこのような深度分布が形成された理由は、底泥表層に形成された酸化層では間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低下し、その酸化層直下の還元層では濃度が上昇したためだと推測された。
- 3) 拡散フラックス（表層濃度）及び拡散フラックス（最大濃度）の変化と直上水フラックスの変化を比較した結果、短期間の嫌気状態時の溶出では底泥表層からリンが溶出しているが、底泥下層のリンはほとんど溶出していないこ

とが推測された．なお，拡散フラックス（表層濃度）が直上水フラックスと一致した理由は，拡散以外の底泥表面での有機物の分解等の過程が考慮されていないことや，底泥表層で起こる早い変化を把握することが難しいためだと推測された．

第 5 章

短期間の嫌気状態におけるリンの溶出に関わる底泥深度とリンの形態についてーリンの物質収支及び形態別のリンの解析よりー

5.1 はじめに

従来の霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出については、間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなった深度から溶出が起きる (Amirbahman et al., 2013) ものと推測されていた。しかし、第 3 章の現地調査及び第 4 章の室内溶出実験の結果、底泥からのリンの溶出は底泥表層から起きており、必ずしも間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高い深度から溶出するわけでは無いことが推測された。だが、第 3 章の現地調査及び第 4 章の室内溶出実験から推定された結果は定性的であるため、短期間の嫌気状態時における底泥からのリンの溶出機構を解明するためには定量的に把握することが望まれる。

底泥からのリンの溶出の起点となる深度の把握には、底泥からのリンの溶出により底泥内で減少したリンの量もしくは低下したリン濃度から推定する方法が用いられてきた (Søndergaard et al., 1999; Rydin, 2000; Hupfer and Lewandowski, 2005; Fukushima et al., 2010; Smith et al., 2011; Doig et al., 2017)。そのため、底泥内で減少したリンの量もしくは低下したリン濃度を高い精度で把握することが非常に重要になる。しかし、霞ヶ浦においては底泥から溶出するリンは底泥に含

まれるリンの量に比べて圧倒的に少なく（河合他，1984），高浜入りの底泥表層 2 cm 内に含まれる底泥の TP 含有量の季節変動を調査した結果，ほとんど変化が見られなかったことが報告されている（相崎他，1979）．そのため，底泥からのリンの溶出により減少した底泥内のリンの量を把握するためには，溶出による直上水での増加量と比較し，その減少量を検証する必要がある．同様な検証を行った研究例として，霞ヶ浦における Fukushima et al.（2010）の報告やデンマークの Lake Søndergaard における Søndergaard et al.（1999）の報告がある．Fukushima et al.（2010）は底泥からの TP の溶出による 1981 年から 2007 年の間の底泥の TP 変化量を把握するとともに，湖内のリンの物質収支よりその変化量を検証している．Søndergaard et al.（1999）も同様に，1985 年から 1998 年の間で調査を行い，底泥での TP 減少量を湖内の物質収支と比較して検証している．しかし，短期間とは言え現地調査では絶えず湖水の移動があるため，直上水でのリンの増加量を現地観測から正確に把握すること難しい．Fukushima et al.（2010）でも，月 1 回の湖水の TP 濃度の変化から底泥からのリンの溶出量を推定しているが，あくまで *rough estimation* としている．そのため，短期間の嫌気条件時における底泥からのリンの溶出による底泥での TP 減少量を把握するには，底泥と直上水に含まれるリンの量が変わらない溶出実験を行うことが望まれる．

また，底泥に含まれる TP を溶出に寄与する形態に分けて分析することも，底泥での減少量の推定精度を上げる手段の一つである．これは，溶出に関与しない形態を含んで分析するより，関与しない形態を除外して分析した方がより TP 減少量が明確になるためである．底泥に含まれる TP を形態に分ける手法（Psenner et al., 1988; Ishii et al., 2010）を用いることで，TP を Fe-P, Org-P, Al-P, Ca-P 等に分けることができ，それらの形態の内，底泥からのリンの溶出に関わるのは主に Fe-P（Rydin, 2000; Doig et al., 2017）や Org-P（Wilson et al., 2010; Wang et al.,

2015; Müller et al., 2016) が関わり, Al-P や Ca-P は溶出に関わらない (Rydin, 2000; Hupfer and Lewandowski, 2005; Wilson et al., 2010; Grüneberg et al., 2015; Wang et al., 2015) ことが報告されている. 霞ヶ浦においては, 底泥に Fe-P と Org-P が含まれていることが報告されている (細見・須藤, 1981; Ishii et al., 2010) ものの, 底泥からのリンの溶出に関わるリンを調査した研究例は無い. 霞ヶ浦における新たな外部負荷対策を検討するうえでも, 底泥からのリンの溶出に関わるリンの形態を把握することは重要である.

そこで, 本章では, 異なる底泥の厚さに調節した底泥コアを用いた嫌気溶出実験により, 実験前後の直上水, 間隙水, 底泥に含まれるリン存在量を比較することで, 短期的な嫌気条件時における溶出に関わる底泥深度を把握するとともに, リンの溶出に関与したリンの形態を把握することを目的とした.

5.2 方法

5.2.1 底泥コアの採取とその前処理

底層水が好気条件であった 2013 年 11 月 28 日に, 西浦湖心で重力式コアサンプラー (離合社製, KG 型) とアクリル筒 (ϕ 7 cm, H 50 cm) を用いて 6 本の底泥コアを, ペリスタルティックポンプ (Solinst 社製, Model410) を用いて底泥直上 50 cm の湖水を採取した. 底泥コアと直上水を実験室に持ち帰った後, 5 本の底泥コアについては底泥の厚さをそれぞれ 2, 4, 8, 14, 20 cm に調節 (それぞれの名前を C1 ~C5 とする) し, 直上水の高さが 20 cm になるように底泥コアの下端にゴム栓と塩ビパイプで高さを調節した (Fig. 5-1). なお, 直上水については, 全ての底泥コア

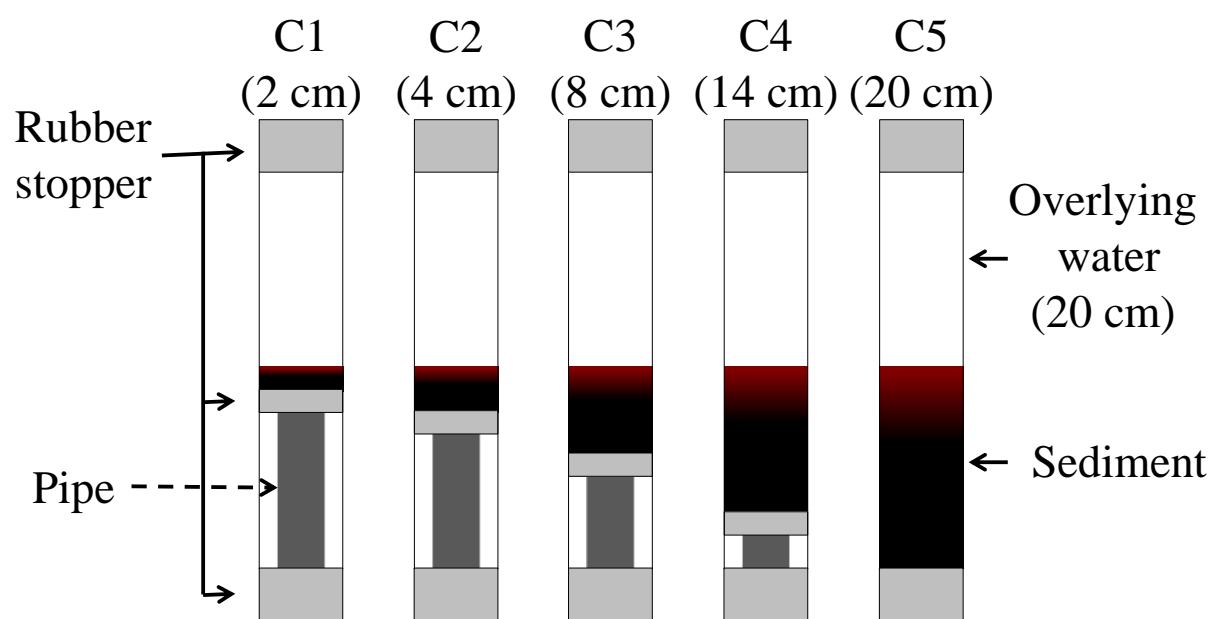


Fig. 5-1 泥厚を調整した各底泥コアの模式図

の直上水の初期条件を合わせるために、C1 から C5 の底泥コアの直上水を現地で採取した湖水をフィルター（Whatman 社製 GF/F）でろ過したものに入れ換えた。調節した底泥コアは、酸化しないよう底泥コアの上，下端をゴム栓で密栓し，夏季における霞ヶ浦底層の平均水温である 25℃の暗所に静置した。残りの 1 本は実験の初期条件を把握するための底泥コアとし，名前を C0 とした。

5.2.2 直上水，底泥，間隙水試料の採取及び，直上水及び間隙水のリン，NO₃-N 濃度の分析方法

第 3 章で行った溶出実験で実験開始後 8 日に DO 濃度が 0 mg l⁻¹ になったことから，西浦湖心で嫌気条件が続く可能性のある 15 日に，DO 濃度が 0 mg l⁻¹ になるまでの 8 日を加味した 23 日を実験期間とした。直上水試料は実験開始時と 5，7，9，11，23 日後に，C1 から C5 の底泥コアの上端のゴム栓を開け底泥が巻き上がらないよう底泥直上水をガラス棒でゆっくり攪拌した後，各底泥コアの直上水の中層からピペットで 10 ml 採取した。なお，直上水の採取量は直上水全量の 1%である。また，直上水試料の採取と同時に蛍光式 DO センサー（HACH 社製，HQ30d）を用いて直上水の DO 濃度を測定した。直上水試料を採取した後は，底泥コアを前処理した際に用いたフィルターでろ過した湖水を 10 ml 加え，コア内に気相が残らないよう再びゴム栓で密栓して 25℃の暗所に静置した。

間隙水及び底泥試料の採取は，実験開始時（C0）と実験終了時（C1 から C5）に行った。採取手順については以下のとおりである。まず，直上水試料を採取した後，サイホンチューブで底泥直上水を全量取り除いた後，底泥を 2 cm 間隔でスライスした。なお，この工程では，底泥が酸素に極力触れないよう窒素ガスを吹き付けな

がら行った．2 cm 間隔でスライスした底泥は，それぞれ窒素ガスを充満させたグローブボックス内で均一に混ぜ，その一部を気相が残らないよう遠沈管に入れた．その遠沈管を 15,580 g (10,000 rpm)，20 min，25 °C で遠心分離し，上澄みを GF/F でろ過したものを間隙水試料とした．また，遠沈管に残った底泥を凍結乾燥した後，乳鉢で粉碎したものを底泥試料とした．なお，グローブボックスで均一にした底泥の残りは底泥の含水比と密度の分析用試料とした．

なお，直上水と間隙水試料については，BRAN-LUEBBE 社製 Auto Analyzer 3 を用いて TP 濃度（以下，間隙水の TP 濃度については，d-TP 濃度と記載する）を，BRAN-LUEBBE 社製 AACS-II を用いて直上水の NO₃-N 濃度を測定した．

5.2.3 底泥 TP 濃度の分析方法

底泥試料の TP 濃度については，底泥試料をペルオキシ二硫酸カリウムの分解により抽出した液体試料をモリブデン青吸光光度法により測定した（Fukushima et al., 2010）．具体的な分析方法を以下に示す．

まず，オートクレーブ対応の試験管に，底泥試料約 0.1 g，ペルオキシ二硫酸カリウム約 1.5 g，蒸留水 10 ml を入れ，入れオートクレーブで 120 °C，3 h 加熱分解した後，孔径 0.7 μm のガラス製ろ紙（Whatman 社製 GF/F フィルター）で 90 ml の蒸留水とともにろ過し，得られたろ液 5 ml に対して蒸留水を 15 ml で希釈して底泥 TP 測定用の液体試料を作成した．

また，発色試薬はモリブデン酸アンモニウム溶液（七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 9g に対して蒸留水 300 ml），希硫酸（硫酸 70 ml に対して蒸留水 450 ml），

酒石酸アンチモニルカリウム溶液（酒石酸アンチモニルカリウム 0.34g に対して蒸留水 250 ml）, アスコルビン酸溶液（アスコルビン酸 1.08 g に対して蒸留水 20 ml）をそれぞれ 2 : 5 : 1 : 2 で混合し作成した。

得られた測定試料 20 ml に対して発色試薬 2 ml を加え, 15 分経過後に吸光度計（SHIMADZU UV-2550）で 710 nm の吸光度を測定した。なお, 底泥 TP 濃度の分析値の標準誤差はおよそ 1.1% であった ($n = 3$)。

5.2.4 底泥に含まれる形態別リン濃度の分析方法

底泥試料の形態別のリン濃度測定用試料については, CDB (Citrate: クエン酸塩, Dithionite: 亜ジチオン酸塩, Bicarbonate: 炭酸水素塩), NaOH, HCl による連続抽出法 (Ishii et al., 2010) により抽出した (Fig. 5-2)。具体的な分析方法を, 以下に示す。

まず, 遠沈管に凍結乾燥試料約 0.25 g に対してクエン酸三ナトリウム溶液 (0.22 M) 25 ml 及び炭酸水素ナトリウム溶液 (0.11 M) 25 ml を加え, ガラス棒で軽く混ぜ, 85°C の水浴中で 15 分加熱した後, 亜ジチオン酸ナトリウム 1 g を加えてさらに 85°C の水浴中で 15 分加熱し, 室温で放冷した。放冷後は遠沈管に塩化ナトリウム溶液 (1 M) 10 ml を加えてよく混合し, 25°C, 3000 rpm, 10 min で遠心分離した上澄み液を 100 ml に定量したものを CDB 画分とした。

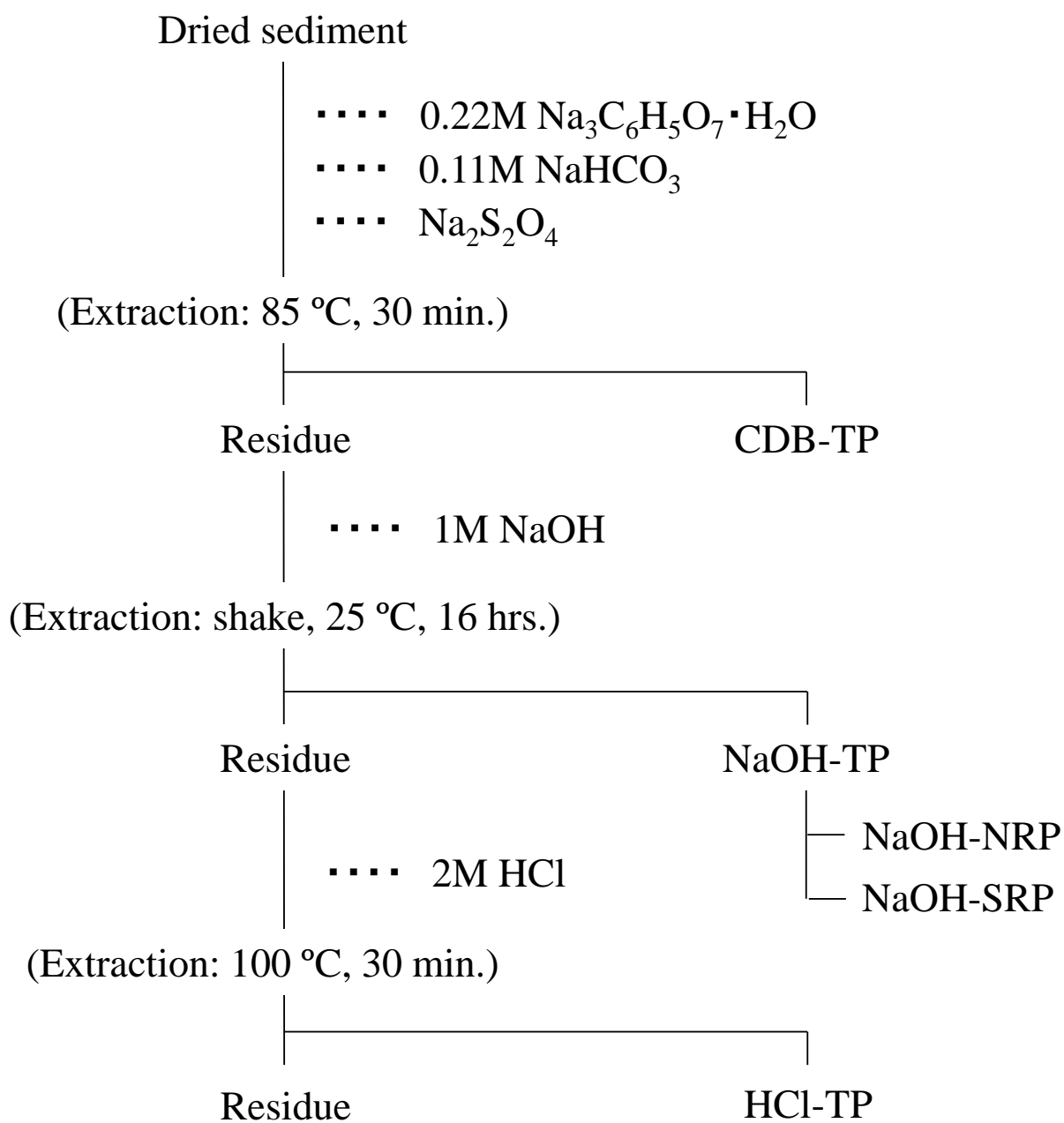


Fig. 5-2 CDB-TP, NaOH-NRP, NaOH-SRP, HCl-TP の連続抽出法

CDB 画分を抽出した際に遠沈管に残った底泥残差は、水酸化ナトリウム溶液 (1 M) 50 ml で洗いこみながらポリエチレン製の容器に移し、25, 150 rpm, 16 hrs 水平振とうした。その後、塩化ナトリウム溶液 (1 M) 10 ml でポリエチレン製の容器を洗いながら遠沈管に移し、25°C, 3000 rpm, 10 min で遠心分離した上澄みを 100 ml に定量したものを NaOH 画分とした。

NaOH 画分を抽出した際に遠沈管に残った底泥残差は、蒸留水を 20 ml 加えながらガラス棒で残差をほぐし、塩酸 (1+1) 10 ml を加えて 100°C の水浴中で 30 min 加熱した。その後、塩化ナトリウム溶液 (1 M) 10 ml を加えてよく混合し、25°C, 3000 rpm, 10 min で遠心分離した上澄み液を 100 ml に定量したものを HCl 画分とした。

得られた各画分の TP 濃度をペルオキシ二硫酸カリウム分解法及びモリブデン青吸光光度法により、溶存反応性リン (SRP) 濃度をモリブデン青吸光光度法により測定し、TP 濃度から SRP 濃度を差し引いて非反応性リン (NRP) 濃度を算出した。得られた分析結果を基に、形態別のリンを CDB-TP, NaOH-SRP, NaOH-NRP, HCl-TP に分けた。CDB-TP は主に鉄結合態リン (Fe-P), NaOH-NRP は主に有機態 P (Org-P), NaOH-SRP は主にアルミニウム結合態リン (Al-P), HCl-TP は主にカルシウム結合態リン (Ca-P) に分類される (Jensen and Thamdrup, 1993; Rydin, 2000)。なお、各形態別リン濃度の分析値の標準誤差はそれぞれ 2.7 %, 2.8 %, 1.4 %, 2.9 %であった ($n = 3$)。

5.2.5 直上水，間隙水，底泥に含まれる TP 存在量の計算方法

直上水，間隙水，底泥に含まれる TP 存在量は，それぞれの TP 濃度（間隙水については d-TP 濃度）に直上水量，間隙水量，底泥重量を乗じて算出し，TP 存在量の単位には先行研究（Sødergaard et al., 1999; Fukushima et al., 2010）と同様に “g m⁻²” を採用した．なお，直上水量については底面積 1 m²，高さ 20 cm の円柱の水量とし，間隙水量と底泥重量は，湿重量と乾燥重量（110 °C，24 h）から算出した底泥の含水比と密度を用いて面積 1 m²，厚さ 2 cm 内の底泥に含まれる底泥粒子量（Ws）と間隙水量（Ww）を，以下の式を用いて算出した．

$$Ws (kg m^{-2}) = V * \rho * 100 / (100 + W) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$Ww (L m^{-2}) = Ws * W / 100 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

ここで，V は底面積 1 m²，厚さ 2 cm の円柱の体積（m³）， ρ は底泥の密度，W は底泥の含水比（%）である．

なお，同一時期に採取した複数の底泥コアを 1 ヶ月間にわたって 25°C の暗所に静置したところ，底泥の各層に含まれる底泥粒子量と間隙水量に変化が無かったため，C0 の各層で計算された値を実験終了時に分析した底泥コアの各層の底泥粒子量と間隙水量に適用した．

5.3 結果

5.3.1 直上水の DO, TP, NO₃-N 濃度の変化

直上水の DO 濃度の変化を Fig. 5-3 に示す. 実験開始時の DO 濃度は 6.7 mg l^{-1} であったが, 実験開始 5 日目には泥厚の違いに関係なく全ての底泥コアの直上水の DO 濃度は 0 mg l^{-1} になり, その後, 実験期間終了時まで 0 mg l^{-1} が維持されていた.

直上水の TP 濃度の変化を Fig. 5-4 に示す直上水の TP 濃度は, 全ての分析日において泥厚の違いによる差はほとんど見られず, 実験開始時の 0.01 mg l^{-1} から 5 日目の $0.070 \pm 0.028 \text{ mg l}^{-1}$, 7 日目の $0.116 \pm 0.049 \text{ mg l}^{-1}$, 9 日目の $0.238 \pm 0.052 \text{ mg l}^{-1}$, 11 日目の $0.445 \pm 0.038 \text{ mg l}^{-1}$, 23 日目の $0.755 \pm 0.047 \text{ mg l}^{-1}$ と経過日数とともに直上水の平均 TP 濃度は上昇した.

直上水の NO₃-N 濃度の変化を Fig. 5-5 に示す. 直上水 NO₃-N 濃度は, 実験開始時の 0.46 mg l^{-1} から 8 日目の 0 mg l^{-1} にかけて全ての底泥コアで時間と共に低下した. しかし, 5 日目のみ底泥コア毎に異なる濃度を示し, 濃度が高かったのは C2 と C4 の約 0.30 mg l^{-1} , 次いで C1 と C5 の約 0.20 mg l^{-1} , 最も低かったのは C3 の 0.05 mg l^{-1} であった.

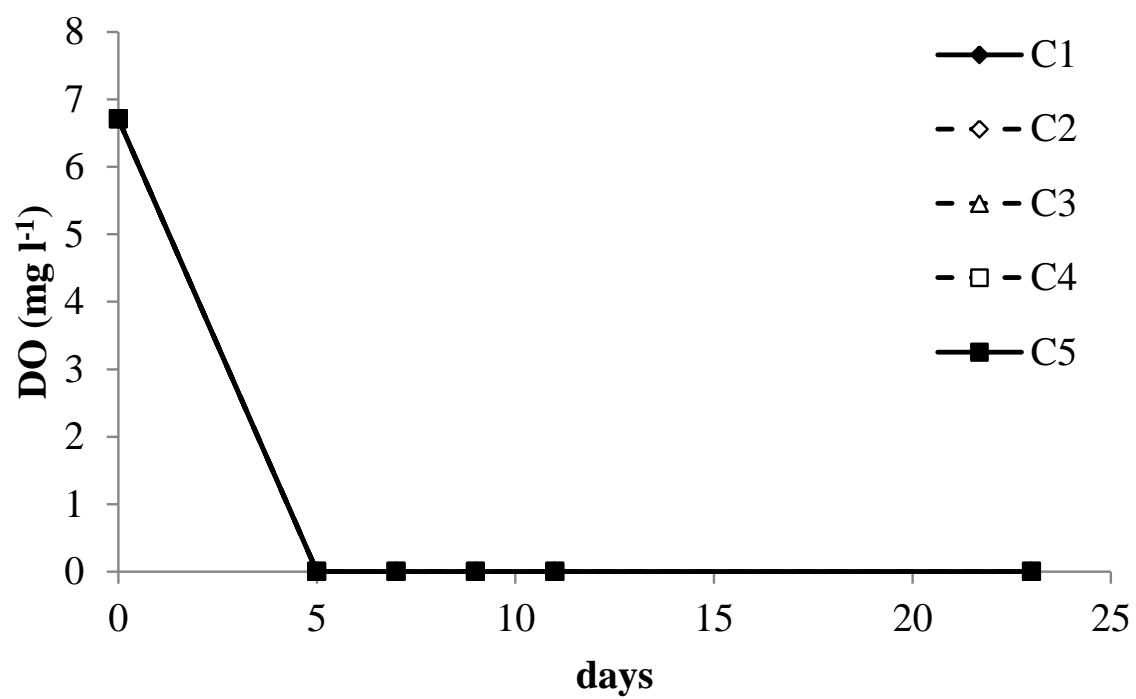


Fig. 5-3 実験期間中の C1 から C5 の直上水 DO 濃度の変化

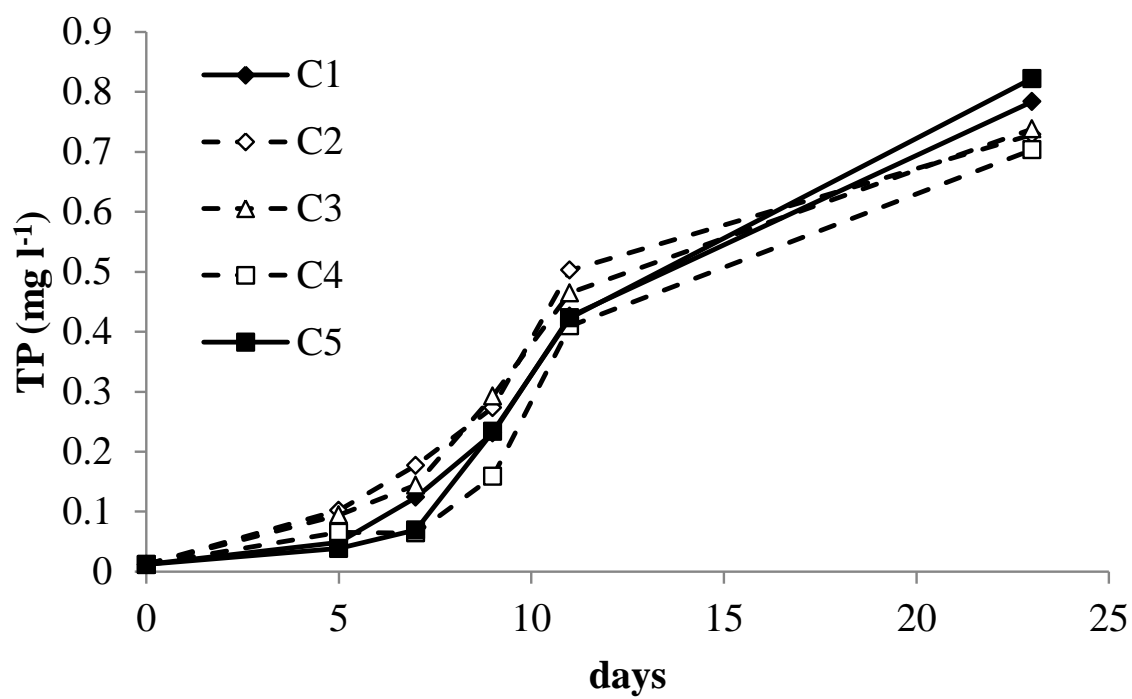


Fig. 5-4 実験期間中の C1 から C5 の直上水 TP 濃度の変化

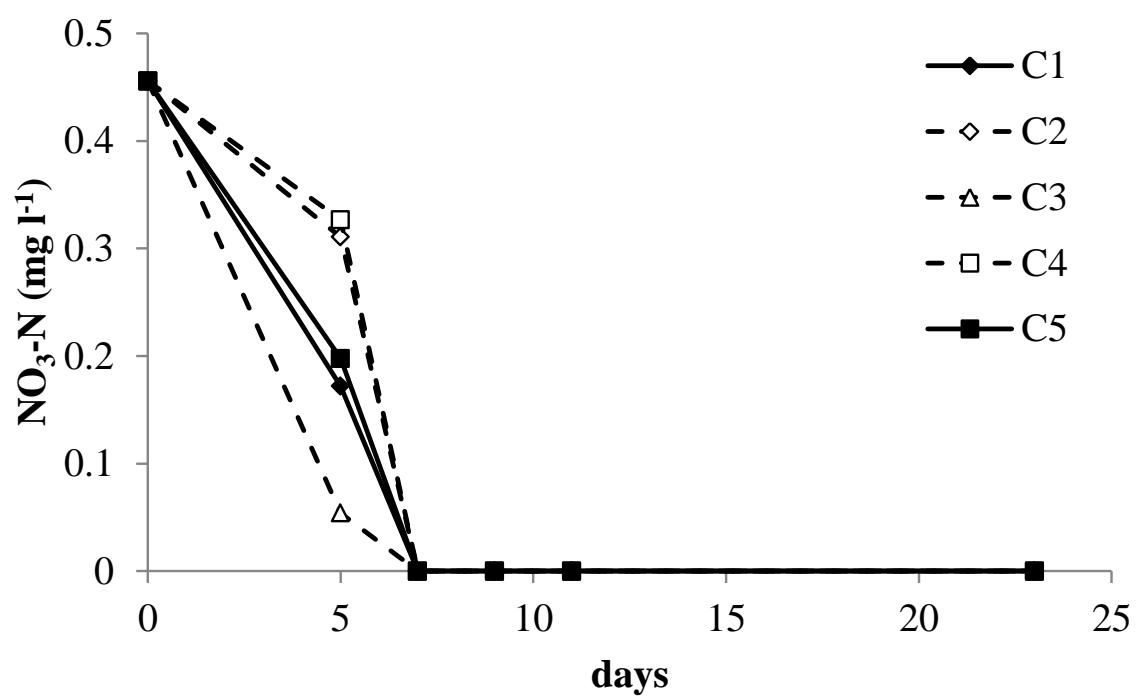


Fig. 5-5 実験期間中の C1 から C5 の直上水 NO₃-N 濃度の変化

5.3.2 間隙水の d-TP 濃度の推移

実験開始時の間隙水 d-TP 濃度は、底泥 0-6 cm までは底泥 0-2 cm 層の 0.06 mg l^{-1} 、底泥 2-4 cm 層の 0.40 mg l^{-1} 、底泥 4-6 cm 層の 1.38 mg l^{-1} と深度と共に上昇傾向が見られたが、底泥 4-6 cm 層以深では平均 $1.42 \pm 0.17 \text{ mg l}^{-1}$ で、どの深度においても同程度の濃度であった (Fig. 5-6)。一方、実験終了時の間隙水 d-TP 濃度は、C1 を除く底泥コアで、深度に関係なく $0.65 \pm 0.14 \text{ mg l}^{-1}$ であり、底泥表層から下層まで同程度の濃度であった。そのため、実験終了時の間隙水 d-TP 濃度を実験開始時の濃度と比べると、底泥 0-2 cm 層では平均 0.48 mg l^{-1} 、底泥 0-4 cm 層では平均 0.29 mg l^{-1} 上昇し、深度 6-8 cm 層より深い層では平均 0.66 mg l^{-1} 低下した。なお、C1 の底泥 0-2 cm 層の間隙水 d-TP 濃度だけ実験開始時とほとんど変わらず 0.09 mg l^{-1} であった。

5.3.3 底泥の TP 濃度の推移

実験開始時の底泥 TP 濃度の深度分布は、底泥 0-2 cm 層で 1.39 g-P kg^{-1} と最も濃度高く、底泥 2-4 cm 層の 1.38 g-P kg^{-1} 、底泥 18-20 cm 層の 1.14 g-P kg^{-1} と深度と共に低下する傾向が見られた (Fig. 5-7)。一方、実験終了時の底泥 TP 濃度は、底泥 0-2 cm 層で平均 $1.32 \pm 0.01 \text{ g-P kg}^{-1}$ 、底泥 2-4 cm 層で平均 1.35 g-P kg^{-1} となり、実験開始時には底泥 0-2 cm で最も濃度が高くなったのに対し、実験終了時には底泥 2-4 cm 層で最も濃度が高くなった。また、底泥 4-6 cm 層より深い層では実験前後の底泥 TP 濃度に違いはほとんど見られず、深度と共に底泥 TP 濃度が低下する傾向が見られた。

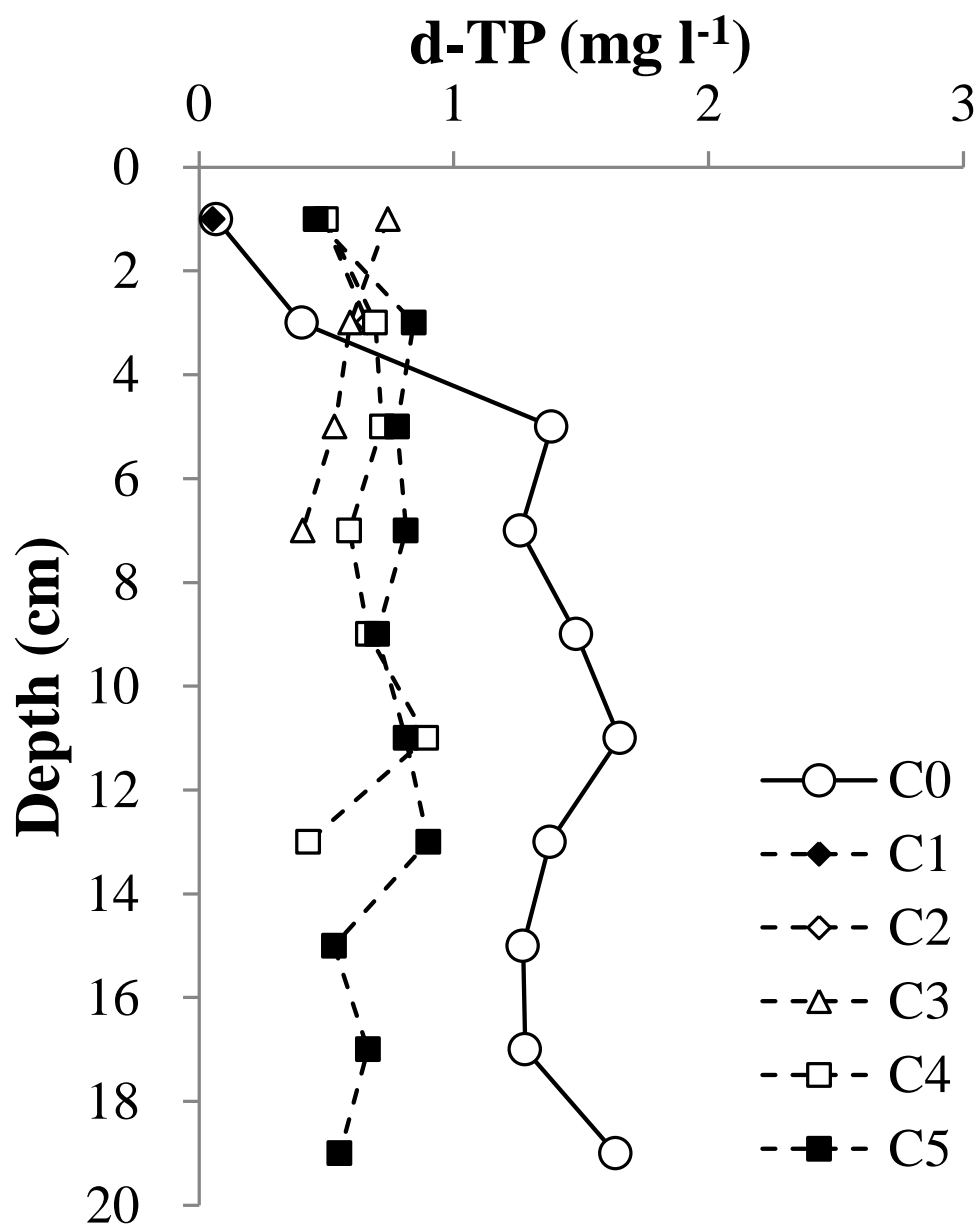


Fig. 5-6 実験開始時 (C0) と終了時における間隙水 d-TP 濃度の深度分布

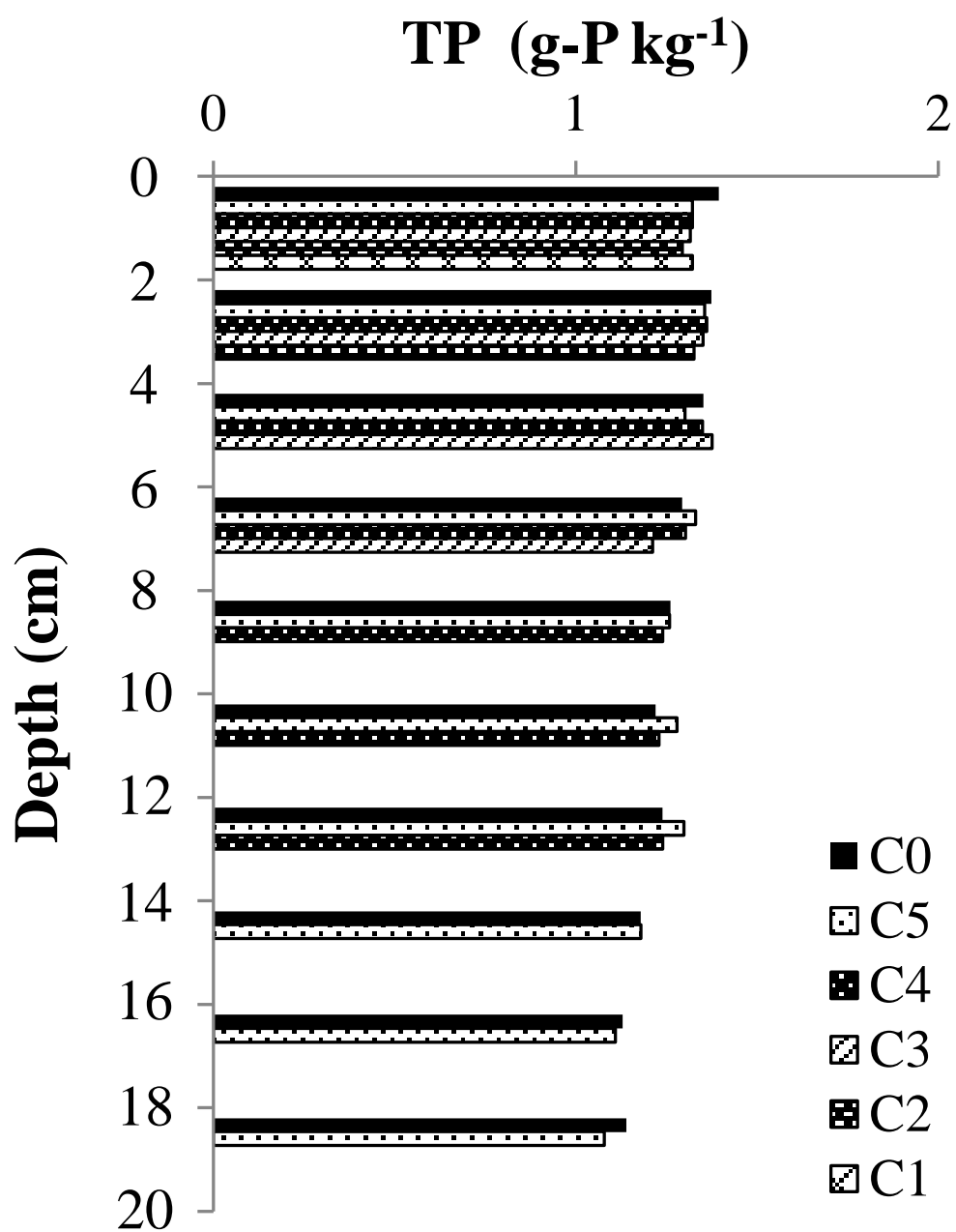


Fig.5-7 実験開始時 (C0) と終了時における底泥 TP 濃度の深度分布

底泥 0-2 cm 層に着目すると、実験前に比べて実験後に TP 濃度が低下していたが、低下した濃度は 0.06 g-P kg^{-1} とわずかであった。そのため、実験開始時に比べて実験終了時に底泥 TP 濃度が低下したか統計的に判断するために、実験開始時及び実験終了時の底泥 TP 濃度を用いて t 検定を底泥層毎に行った。その結果、実験前後の底泥 0-2 cm 層のみに有意差が確認された。

5.3.4 底泥の形態別リン濃度の推移

実験開始時と終了時における底泥の形態別リン濃度の深度分布を Fig. 5-8 に示す。実験開始時の底泥 CDB-TP 濃度の深度分布は、底泥 0-2 cm 層で 0.58 g-P kg^{-1} 、底泥 2-4 cm 層で 0.64 g-P kg^{-1} と、底泥 TP 濃度とは異なり底泥 2-4 cm 層で最も高くなる傾向が見られ、底泥 4-6 cm 層より深い層では、底泥 4-6 cm 層の 0.57 g-P kg^{-1} から底泥 18-20 cm 層の 0.53 g-P kg^{-1} まで、深度と共に濃度が低下する傾向が見られた。一方、実験終了時の底泥 CDB-TP 濃度の深度分布は実験開始時と同様で、底泥 2-4 cm で平均 $0.62 \pm 0.03 \text{ g-P kg}^{-1}$ と最も濃度が高かった。

実験開始時の底泥 NaOH-NRP 濃度の深度分布は、底泥 0-2 cm 層が 0.26 g-P kg^{-1} と最も濃度が高く、底泥 18-20 cm 層の 0.15 g-P kg^{-1} と深度と共に濃度が低下する傾向が見られた。一方、実験終了時の底泥 NaOH-NRP 濃度の深度分布は実験開始時と同様で、底泥 0-2 cm で平均 $0.24 \pm 0.01 \text{ g-P kg}^{-1}$ と最も濃度が高かった。

実験開始時の底泥 NaOH-SRP 濃度の深度分布は、底泥 0-2 cm 層で 0.27 g-P kg^{-1} 、底泥 2-4 cm 層で 0.30 g-P kg^{-1} 、底泥 4-6 cm 層で 0.32 g-P kg^{-1} と底泥 0-6 cm の範囲で深度と共に濃度が上昇したが、底泥 4-6 cm 層より深い層では、底泥 18-20 cm 層の 0.29 g-P kg^{-1} まで深度と共に濃度が低下する傾向が見られた。一方、実験終了時の底

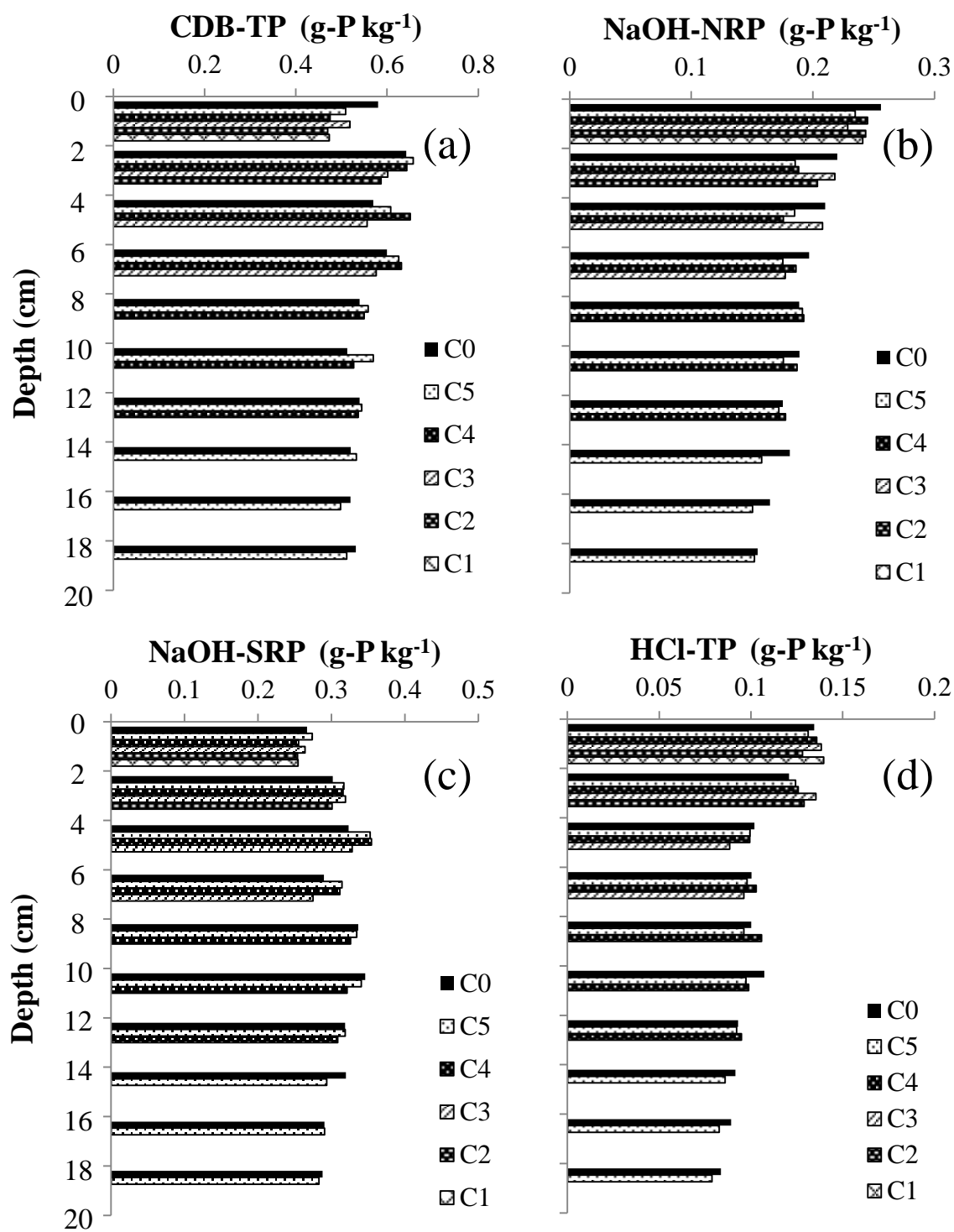


Fig. 5-8 実験開始時 (C0) と終了時における底泥の形態別リン濃度の深度分布

泥 NaOH-SRP 濃度の深度分布は実験開始時と同様で、底泥 4-6 cm 層の平均 $0.35 \pm 0.01 \text{ g-P kg}^{-1}$ が最も濃度が高かった。

実験開始時の底泥 HCl-TP 濃度の深度分布は、底泥 0-2 cm 層が 0.13 g-P kg^{-1} と最も濃度が高く、底泥 18-20 cm 層の 0.08 g-P kg^{-1} まで深度と共に濃度が低下する傾向が見られた。一方、実験終了時の底泥 HCl-TP 濃度の深度分布は実験開始時と同様で、底泥 0-2 cm 層の平均 $0.13 \pm 0.01 \text{ g-P kg}^{-1}$ が最も濃度が高かった。

底泥中に最も含まれていたリンの形態は、実験開始時には CDB-TP ($0.47\text{-}0.66 \text{ g-P kg}^{-1}$) で、次いで NaOH-SRP ($0.25\text{-}0.35 \text{ g-P kg}^{-1}$)、NaOH-NRP ($0.15\text{-}0.26 \text{ g-P kg}^{-1}$)、HCl-TP ($0.08\text{-}0.14 \text{ g-P kg}^{-1}$) であり、実験終了時においても同様であった (Fig. 5-7)。また、実験開始時に比べて実験終了時に各形態別のリン濃度が低下したか判断するために、実験開始時及び実験終了時のリン濃度を用いて t 検定をリンの形態別に、底泥層毎に行ったところ、底泥 0-2 cm 層の CDB-TP と NaOH-NRP で実験前後のリン濃度に有意差が確認された。なお、底泥 0-2 cm 層において、実験開始時に比べて実験終了時に低下した CDB-TP 及び NaOH-NRP の濃度は、実験開始時に対してそれぞれ 15%、7%であった。

5.3.5 直上水、底泥、間隙水における TP 存在量の推移

実験前後の直上水と底泥の TP 濃度及び間隙水 d-TP 濃度に、直上水量、底泥量、間隙水量を乗じて算出したリン TP 存在量を Table 5-1 に示す。まず、本実験で用いた底泥コアに含まれる TP 存在量が同程度であったか判断するために、実験開始時の直上水及び底泥厚を調節した長さの間隙水及び底泥に含まれていた TP 存在量と実験終了時の各底泥コアに含まれる全 TP 存在量を比較した。

Table 5-1 実験開始時と終了時における各底泥コアの直上水、間隙水、底泥内に含まれる TP 存在量

Amounts of phosphorus (g-P m ⁻²)																	
C0			C1			C2			C3			C4			C5		
water	sediment		water	sediment		water	sediment		water	sediment		water	sediment		water	sediment	
	solid			solid			solid			solid			solid			solid	
overlying water	0.002	-	0.157	-	-	0.146	-	-	0.148	-	-	0.141	-	-	0.164	-	
0-2 cm	0.001	3.068	0.001	2.910	2.848	0.009	2.896	0.014	0.014	2.896	0.010	0.010	2.909	0.009	0.009	2.912	
2-4 cm	0.008	3.575	-	-	3.453	0.013	3.515	0.011	0.011	3.515	0.013	0.013	3.541	0.016	0.016	3.526	
4-6 cm	0.026	2.974	-	-	-	-	-	0.010	0.010	3.032	0.014	0.014	2.970	0.015	0.015	2.864	
6-8 cm	0.024	2.847	-	-	-	-	-	0.008	0.008	2.669	0.011	0.011	2.867	0.015	0.015	2.930	
8-10 cm	0.028	2.774	-	-	-	-	-	-	-	-	0.012	0.012	2.728	0.013	0.013	2.772	
10-12 cm	0.031	2.684	-	-	-	-	-	-	-	-	0.017	0.017	2.706	0.015	0.015	2.816	
12-14 cm	0.026	2.728	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008	0.008	2.728	0.017	0.017	2.882	
14-16 cm	0.024	2.596	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010	0.010	2.596	
16-18 cm	0.024	2.486	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.012	0.012	2.442	
18-20 cm	0.031	2.508	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010	0.010	2.376	

実験開始時における直上水と底泥 0-2 cm, 直上水と底泥 0-4 cm, 直上水と底泥 0-8 cm, 直上水と底泥 0-14 cm, 直上水と底泥 0-20 cm に含まれる TP 存在量は, それぞれ 3.071 g-P m^{-2} , 6.654 g-P m^{-2} , $12.525 \text{ g-P m}^{-2}$, $20.796 \text{ g-P m}^{-2}$, $28.465 \text{ g-P m}^{-2}$ であった. 一方, 実験終了時の C1 から C5 の各底泥コアに含まれる TP 存在量は, それぞれ 3.068 g-P m^{-2} , 6.469 g-P m^{-2} , $12.303 \text{ g-P m}^{-2}$, $20.675 \text{ g-P m}^{-2}$, $28.412 \text{ g-P m}^{-2}$ であり, 実験終了時の各底泥コアと, 同じ厚さに対応した範囲に含まれる実験開始時の TP 存在量の差はほとんど無かった.

続いて, 実験開始時に比べて実験終了時の直上水, 間隙水, 底泥で増減した TP 存在量を Table 5-2 に示す. なお, TP 存在量の増減は実験開始時における C1 から C5 の各層に含まれる TP 存在量が C0 と同じと仮定して算出し, 底泥の TP 存在量の増減については, 各底泥コアに含まれる全層と, 実験開始時に比べて実験終了時において底泥 TP 濃度が低下した底泥 0-2 cm 層に分けて示した.

その結果, 直上水での TP 増加量は底厚の違いに関係なく C1 から C5 でほぼ同じで, その増加量は平均 $0.149 \pm 0.009 \text{ g-P m}^{-2}$ であった. しかし, 間隙水の TP 存在量は, C2 では 0.013 g-P m^{-2} 増加したものの, C3 から C5 ではそれぞれ 0.016 g-P m^{-2} , 0.059 g-P m^{-2} , 0.091 g-P m^{-2} 減少しており, 泥厚が厚いほど間隙水の TP 存在量が減少する傾向が見られた. 一方, 底泥全層の TP 存在量は, 全ての底泥コアで減少しており, その減少量は平均 $0.235 \pm 0.105 \text{ g-P m}^{-2}$ と底泥コアによってばらつきが見られた. しかし, その減少量の大部分は底泥 0-2 cm 層での減少によるもので, 底泥 0-2 cm 層での減少量は平均 $0.173 \pm 0.027 \text{ g-P m}^{-2}$ であった. なお, 底泥 0-2 cm 層内で減少したリンの形態は CDB-TP と NaOH-NRP であり, その減少量はそれぞれ $0.200 \pm 0.050 \text{ g-P m}^{-2}$, $0.038 \pm 0.014 \text{ g-P m}^{-2}$ であった (Table 5-3). 一方, NaOH-SRP と HCl-TP の存在量では実験前後でほぼ同じであった.

Table 5-2 実験期間中に直上水, 間隙水, 底泥で増減した TP 存在量

	Variation of phosphorus amounts compared to C0 (g-P m ⁻²)			
	overlying water	pore water	sediment solid	
			all layers	only in the 0-2 cm layer
C1 (0-2 cm)	0.155	0.000	-0.158	-0.158
C2 (0-4 cm)	0.144	0.013	-0.342	-0.220
C3 (0-8 cm)	0.146	-0.016	-0.352	-0.172
C4 (0-14 cm)	0.139	-0.059	-0.201	-0.159
C5 (0-20 cm)	0.162	-0.091	-0.124	-0.156

Table 5-3 実験開始時と終了時の底泥に含まれる形態別のリン存在量

	CDB-TP (g-P m ⁻²)						NaOH-NRP (g-P m ⁻²)					
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C0	C1	C2	C3	C4	C5
0-2 cm	1.276	1.041	1.034	1.140	1.044	1.120	0.563	0.530	0.535	0.503	0.539	0.516
2-4 cm	1.412	-	1.290	1.324	1.414	1.446	0.484	-	0.448	0.480	0.414	0.408
4-6 cm	1.254	-	-	1.223	1.432	1.338	0.462	-	-	0.457	0.386	0.407
6-8 cm	1.319	-	-	1.267	1.389	1.376	0.433	-	-	0.390	0.409	0.386
8-10 cm	1.187	-	-	-	1.209	1.229	0.415	-	-	-	0.423	0.421
10-12 cm	1.128	-	-	-	1.159	1.253	0.416	-	-	-	0.411	0.386
12-14 cm	1.188	-	-	-	1.181	1.198	0.403	-	-	-	0.391	0.379
14-16 cm	1.145	-	-	-	-	1.172	0.398	-	-	-	-	0.347
16-18 cm	1.144	-	-	-	-	1.096	0.362	-	-	-	-	0.331
18-20 cm	1.169	-	-	-	-	1.125	0.340	-	-	-	-	0.334

	NaOH-SRP (g-P m ⁻²)						HCl-TP (g-P m ⁻²)					
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C0	C1	C2	C3	C4	C5
0-2 cm	0.587	0.560	0.558	0.581	0.561	0.602	0.296	0.307	0.282	0.304	0.299	0.289
2-4 cm	0.664	-	0.662	0.702	0.695	0.697	0.266	-	0.284	0.298	0.277	0.273
4-6 cm	0.711	-	-	0.722	0.780	0.776	0.224	-	-	0.194	0.219	0.219
6-8 cm	0.638	-	-	0.605	0.686	0.692	0.221	-	-	0.212	0.226	0.215
8-10 cm	0.740	-	-	-	0.718	0.736	0.220	-	-	-	0.233	0.211
10-12 cm	0.762	-	-	-	0.707	0.750	0.236	-	-	-	0.217	0.214
12-14 cm	0.701	-	-	-	0.679	0.701	0.205	-	-	-	0.209	0.203
14-16 cm	0.704	-	-	-	-	0.646	0.201	-	-	-	-	0.189
16-18 cm	0.639	-	-	-	-	0.640	0.196	-	-	-	-	0.182
18-20 cm	0.634	-	-	-	-	0.622	0.184	-	-	-	-	0.173

5.4 考察

5.4.1 直上水の DO, TP, NO₃-N 濃度の推移

直上水の DO 濃度は実験開始時の 6.7 mg l^{-1} から 5 日目には 0 mg l^{-1} まで低下し, TP 濃度は実験開始時の 0.01 mg l^{-1} から $0.070 \pm 0.028 \text{ mg l}^{-1}$ まで上昇したことから, DO 濃度の低下に伴い底泥からリンが溶出したと推測される (細見・須藤, 1984; Hupfer and Lewandowski, 2008; Ishii et al., 2009; Wu et al., 2014; Doig et al., 2017). なお, 5 日目には NO₃-N 濃度が $0.21 \pm 0.11 \text{ mg l}^{-1}$ 検出されているが, いずれの底泥コアでも, 底泥からのリンの溶出を抑制する濃度である 0.4 mg l^{-1} (Andersen, 1982; Gabriel et al., 2006) 未満であった. このことから, 5 日目には NO₃-N による底泥からのリンの溶出抑制効果はほとんど無かったものと考えられる.

直上水の TP 濃度の推移を基に, 第 4 章で用いた (2) 式により TP の溶出フラックスを算出した結果, 泥厚の違いによる差はほとんどなく, 実験期間中の全ての底泥コアの平均溶出フラックスは $5.2 \pm 0.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であった (Fig. 5-9). この溶出フラックスは, 同地点の底泥を用いた 25°C の嫌気溶出実験で報告されている約 $2.5\text{--}8.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と概ね同等である (Ishii et al., 2009). その溶出フラックスの時系列変化を見ると, DO 濃度が 0 mg l^{-1} で維持されていた期間においても, 全ての底泥コアで時間と共にフラックスが高くなり, 特に 9 日目から 11 日目にかけては平均 $18.8 \pm 2.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ と非常に高くなった (Fig. 5-9). このように時間と共に溶出フラックスが大きく変化したことから, 第 4 章で考察されたように, 底泥表層の間隙水リン濃度が短期間で大きく変動していた可能性が本溶出実験でも示唆された.

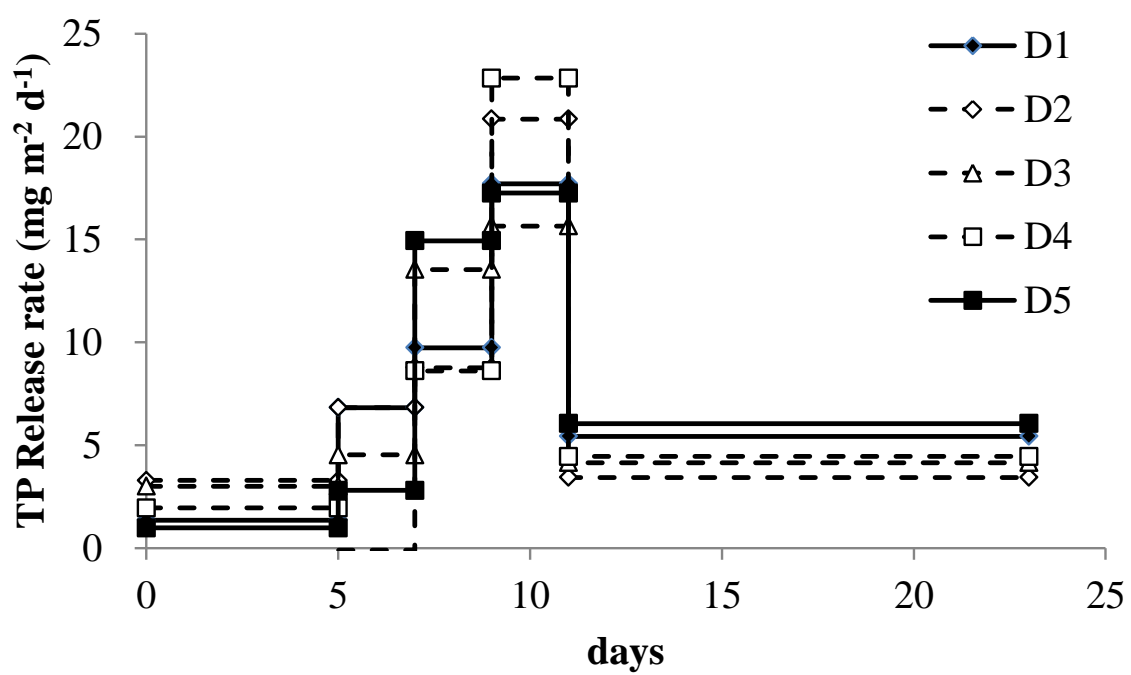


Fig. 5-9 直上水の TP 濃度の推移から算出した実験期間中の TP 溶出速度の変化

5.4.2 短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出に 関わる底泥深度

本溶出実験では実験前後のリン存在量が変わらないため、底泥からの溶出に関わった深度を、直上水、間隙水、底泥での TP 存在量の変化から推定できる。そこで、それぞれの結果から底泥からの溶出に関わった深度について検討した。

直上水の TP 存在量の変化をみると、実験終了時の直上水の TP 濃度に泥厚の違いによる差はほとんどなかったことから、底泥 0-2 cm 層の底泥が溶出に関わったと推測される。また、その溶出量は実験開始時に比べて実験終了時に増加した $0.149 \pm 0.009 \text{ g-P m}^{-2}$ である。この結果は、実験前に比べて実験後には全ての底泥コアで底泥 0-2 cm 層でしか底泥の TP 存在量が減少していなかった結果とも一致している。しかし、間隙水の TP 存在量は、C3 から C5 の底泥コアで泥厚が厚いほど実験終了時に減少していたことから、下層の底泥も溶出に関与したことも想定される。そこで、本実験における溶出が底泥 0-2 cm 層から起きたのか、それとも下層の底泥からも起きたのか判断するために、直上水の TP 増加量と底泥 0-2 cm 層での TP 減少量、底泥全層での TP 減少量の 3 つを比較した。

底泥 0-2 cm 層での TP 減少量は、底泥での減少量に間隙水での変化量を考慮すると、C1 から C5 の底泥コアでそれぞれ、 0.158 g-P m^{-2} 、 0.212 g-P m^{-2} 、 0.159 g-P m^{-2} 、 0.150 g-P m^{-2} 、 0.148 g-P m^{-2} であった。一方、底泥全層での TP 減少量を同様に求めると、それぞれ 0.158 g-P m^{-2} 、 0.329 g-P m^{-2} 、 0.336 g-P m^{-2} 、 0.218 g-P m^{-2} 、 0.246 g-P m^{-2} であった。以上の結果をまとめると、底泥全層内での TP 減少量は、直上水での TP 増加量に比べて多かったが、底泥 0-2 cm 層での TP 減少量は直上水での TP 増加量とほぼ一致した (Fig. 5-10)。また、底泥 0-2 cm 内からリンが溶出したとすると、直上水と底泥 0-2 cm の底泥及び間隙水に含まれる TP 存在量の和は実験前後で一致

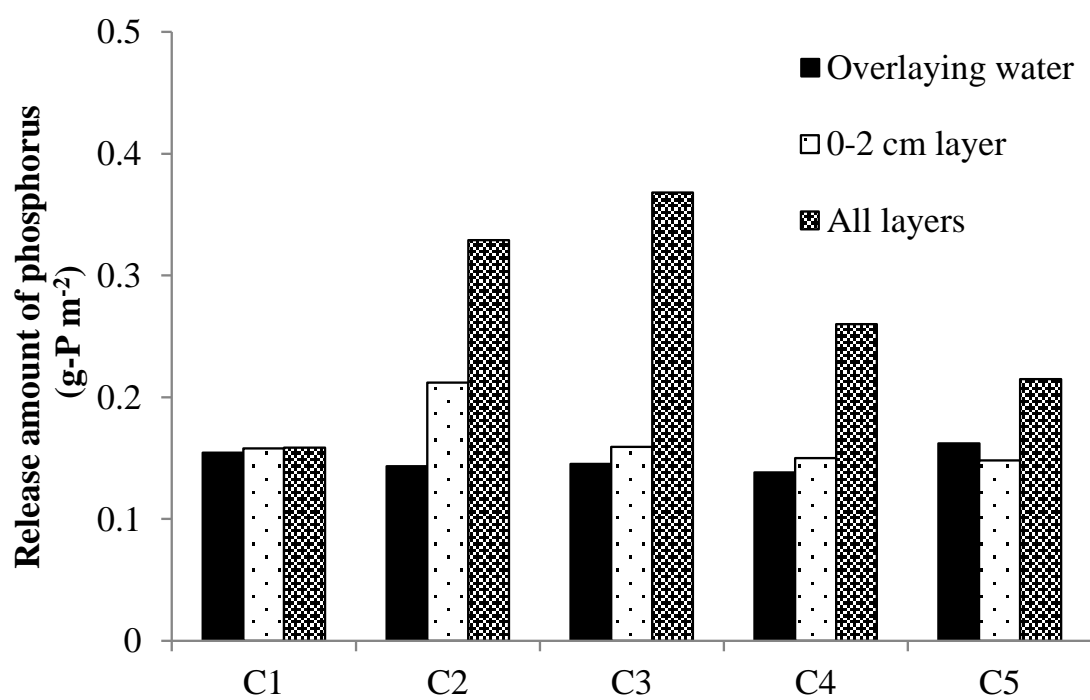


Fig. 5-10 直上水でのTP増加量，底泥0-2 cm層及び底泥0-20 cm内でのTP減少量の比較

するはずである．そこで，直上水と底泥 0-2 cm 層の底泥及び間隙水に含まれる TP 存在量の和を C0 から C5 の底泥コアで比較した．その結果，全ての底泥コアではほぼ同じ量が含まれることが確認された (Fig. 5-11)．以上のことから，本溶出実験では底泥 0-2 cm 層から溶出が起きたことが明らかとなった．実験開始時では底泥 0-2 cm 層の底泥 TP 濃度が最も高かったのに対し，実験終了時には深度 2-6 cm の範囲で TP 濃度が最も高くなった理由は，底泥 0-2 cm 層から TP が溶出した結果であると考えられる．

一方，本実験は閉鎖系での実験であるため，本来であれば 3 つの値が一致するはずであるが，底泥全層内で減少した TP 存在量は，直上水での増加量に比べて多かった．底泥全層内での TP 減少量が直上水の増加量と一致しなかった要因の一つは，底泥 TP 濃度の分析誤差によるものと推測される．というのも，本研究では，TP 濃度分析の標準誤差が 1.1 % で，底泥 0-2 cm 層と底泥 0-20 cm 内の底泥の TP 存在量がそれぞれ 2.910 g-P m^{-2} ， $28.116 \text{ g-P m}^{-2}$ なので，TP 存在量の分析誤差はそれぞれ 0.03 g-P m^{-2} ， 0.3 g-P m^{-2} となる．この底泥 0-20 cm 内での底泥 TP 存在量の分析誤差は，直上水での TP 増加量の約 2 倍もある．このように，底泥が厚いほど底泥に含まれる TP 存在量も多くなるために分析誤差も大きくなってしまい，結果として底泥での TP 減少量の推定精度が低くなってしまう．底泥での減少量から高い精度で溶出量を推定するには，Carey and Rydin (2011) で報告されているように，底泥表層から溶出に関わる深度までの範囲で減少量を算出する必要があると考えられる．

底泥表層からのリンが溶出したという結果は，アメリカの Lake Champlain (Smith et al., 2011) やドイツの Lake Arendsee (Hupfer and Lewandowski, 2005) における結果と調和的である．底泥表層からリンの溶出が起きた理由は，湖水が好気状態の時に形成される底泥表層の酸化層 (Penn et al., 2000) や，表層水から底泥表層への死滅した植物プランクトン等の分解されやすい有機物の堆積により，底

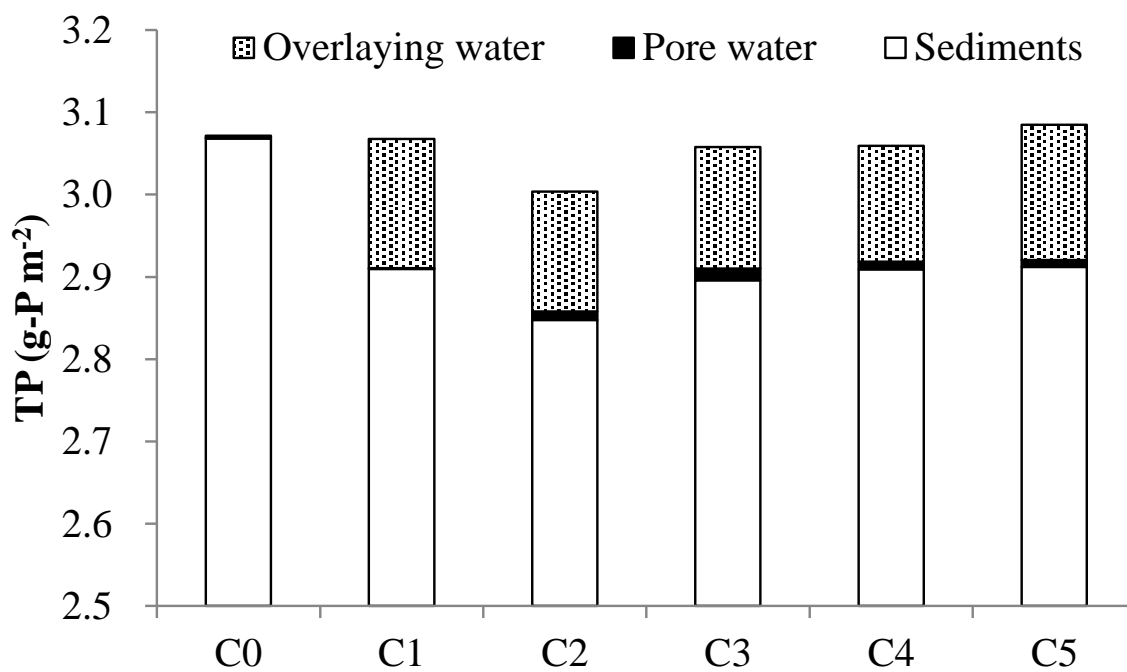


Fig. 5-11 実験開始時と終了時における直上水と底泥 0-2 cm 層の間隙水及び底泥に含まれる TP 存在量の和

泥表層ほど可溶性のリンが多くなるためである (Søndergaard et al., 2003; Hupfer and Lewandowski, 2005). 本研究においても, 主に Fe-P である CDB-TP と Org-P である NaOH-NRP 存在量の和は概ね表層ほど高いことが確認されている (Table 5-3). また, 底泥直上水が好気条件から嫌気条件に移行すると, 底泥表層ほど間隙水リン濃度が高くなることが推測されている (Enell and Löfgren, 1988) ことも, 底泥表層から溶出が起きた理由の一つだと考えられる.

5.4.3 底泥 2-4 cm 層以深でのリンの挙動

先行研究によると, 下層からのリンの溶出については, 間隙水のリン濃度が最も高い深度から上層へ移動することで起こり (Hupfer et al., 1998; Wilson et al., 2010), 下層のリンも溶出に関与するという結果は, 霞ヶ浦 (Fukushima et al., 2010) の他にもいくつかの湖沼で報告されている (Søndergaard et al., 1999; Rydin, 2000; Carey and Rydin, 2011). 本研究でも, 実験開始時には底泥 10-12 cm 層で間隙水 TP 濃度が最も高いことや, 実験終了時には泥厚が厚いほど TP 減少量が多くなったことから, 下層からもリンが溶出したことが想定された. しかし, 前述したように底泥 2-4 cm 以深の底泥に含まれるリンは溶出に関与していないことが確認されている. このように, 同一湖沼においても溶出の起源が底泥表層である結果と, 下層の底泥も起源であるという異なる結果が得られた理由は, 溶出期間の違いによるものであると考えられる. 下層のリンが溶出したという報告での調査期間は数年から数十年という長期間の結果 (Søndergaard et al., 1999 ; Rydin, 2000; Fukushima et al., 2010; Carey and Rydin, 2011) であり, 表層から溶出する報告では本研究を含めて数か月以内の結果 (Hupfer and Lewandowski, 2005; Smith et al, 2011; Doig et al., 2017) であ

る。下層からのリンの溶出については、間隙水のリン濃度は変化（細見・須藤, 1984; Amirbahman et al., 2013）に伴って濃度の高い深度から低い深度へリンが移動する結果、徐々に上層へ移動する（Søndergaard et al., 2003; Hupfer et al., 1998; Wilson et al., 2010）。その移動速度については、ドイツの Lake Arendsee の底泥では、底泥表層 3-5 cm 下のリンが溶出するには数年かかると報告されている（Hupfer and Lewandowski, 2005）。つまり、2 週間ほどの短期間の嫌気時における底泥からのリンの溶出は主に底泥 0-2 cm 層内から起きるが、数年という長期間で溶出には下層の TP も溶出に関わるものと考えられる。

一方、間隙水で減少した TP は直上水に溶出していないことから、底泥へ吸着されたと考えられる。間隙水から底泥への吸着過程については、Vivianite の生成が報告されている（Hupfer et al., 1998）。Vivianite は $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ で表されるリンと鉄が吸着した鉱物であり（Dodd et al., 2003）、鉄とリン濃度の高い還元層で生成されることが報告されている（Nriagu and Dell, 1974）。また、Vivianite の特徴としては、硫酸イオンが存在すると Vivianite に含まれる鉄が硫化鉄になるためにリンは溶出する（Katsev et al., 2006）が、硫酸イオンが無いと酸化還元電位が低下しても溶出しないことが知られている（Murphy et al., 2001; Rothe et al., 2014）。本研究では Vivianite の存在まで確認できていないが、霞ヶ浦の底泥 0-20 cm 内に含まれる硫黄の含量は、Vivianite の存在が確認されている琵琶湖（Murphy et al., 2001）と同等（寺島他, 1991）であることから、霞ヶ浦の底泥でも Vivianite が生成されている可能性はあると考えられる。

5.4.4 リンの溶出に関わったリンの形態

底泥からのリンの溶出が起きた底泥 0-2 cm 層では, CDB-TP と NaOH-NRP が減少し, NaOH-SRP と HCl-TP にはほとんど変化が見られなかった. この結果は, CDB-TP と NaOH-NRP は溶出に関与する形態のリン (Mortimer, 1941; Rydin, 2000; Hupfer and Lewandowski, 2005 ; Carey and Rydin, 2011) で, NaOH-SRP と HCl-TP は溶出しないリンである (Rydin, 2000 ; Hupfer and Lewandowski, 2005) との先行研究の結果とも一致する. つまり, 西浦湖心における短期間の嫌気状態における底泥からのリンの溶出には, CDB-TP と NaOH-NRP が関わっていると考えられる. また, CDB-TP は主に Fe-P で, NaOH-NRP は主に Org-P であることから, 底層水の嫌気化と有機物の無機化が西浦湖心において底泥からリンが溶出する要因であると考えられる.

これらのリンは植物プランクトン等に利用されるため湖内のリン内部負荷にとって重要な形態 (Wang and Morrison, 2014) であり, 溶出に対する両者の寄与を把握することは霞ヶ浦で内部負荷対策を検討するために重要である. そこで, 実験期間中の両者の減少量を比較したところ, NaOH-NRP に比べて CDB-TP の方が約 10 倍減少したことが確認された. つまり, 西浦湖心における短期間の嫌気状態におけるリンの溶出に関わる主な起源は CDB-TP であると考えられる.

CDB-TP すなわち Fe-P のように酸化還元反応により溶出しやすいリン (redox sensitive-P) が主な溶出の起源であることは, カナダの Lake Diefenbaker の底泥を用いた 64 日間の嫌気溶出実験の結果 (Doig et al., 2017) と一致する. そこで, 西浦湖心と Lake Diefenbaker の底泥に含まれる各形態のリン濃度を比較すると, 西浦湖心の CDB-TP と NaOH-NRP の濃度が, Lake Diefenbaker の Redox-sensitive-P と Org-P の濃度とほぼ等しく, 底泥 TP 濃度もほぼ同じであった. おそらく, 底泥の組成が同様であったことから, 底泥から溶出するリンの形態

も同じであったものと推測される。

一方、Fe-P が主な溶出の起源であるという結果は、Org-P が底泥からの溶出の起源であると報告されているアメリカの Upper Hodlock Pond (Wilson et al., 2010) や中国の紅楓湖 (Wang et al., 2015) の結果とは異なる。そこで、Fe-P 主な溶出の起源である西浦湖心と Lake Diefenbaker における底泥の形態別リンの組成と、Upper Hodlock Pond と紅楓湖の組成を比較した。その結果、Upper Hodlock Pond と紅楓湖の Org-P 濃度は西浦湖心と Lake Diefenbaker より 6-9 倍ほど高く、Redox-sensitive-P の画分の濃度は逆に 6 分の 1 未満であることが確認された。つまり、Upper Hadlock Pond と紅楓湖の底泥には Redox-sensitive-P の画分がほとんど含まれていないために底泥からの溶出の起源が主に Org-P になったと推測される。

また、本調査で Fe-P が主な溶出の起源になった他の要因として、CDB-TP と NaOH-NRP の分解速度の違いによる影響も考えられる。スウェーデンの Lake Erken で採取した底泥の表層 0-1 cm を用いた嫌気条件下での溶出実験では、底泥中の CDB-TP 濃度は短期間で大きく低下したのに対し、NaOH-NRP 濃度は徐々に低下したことが確認されている (Rydin, 2000)。これは、生物の無機化による有機物の分解速度に比べて、酸化還元反応による Fe-P の分解速度の方が早いためだと考えられる。つまり、溶出に関与するリンの形態は、形態別リンの分解速度の違いにも依存すると考えられる。

5.4.5 底泥内で減少したリン存在量からの溶出量の推定

霞ヶ浦においては、底泥から溶出するリンは底泥に含まれるリンの量に比べて圧倒的に少ないことが報告されている（河合他，1984）が、本実験では実験開始時の5%と少量ではあるが底泥 0-2 cm 層内で TP 存在量は減少していた。また、溶出により減少したリンの形態である CDB-TP と NaOH-NRP の減少割合は実験開始時に対してそれぞれ 15%，7%と TP の減少割合より高かった。このことから、形態別のリンの分析をすることで、減少量をより明確に把握できることが確認された。

一方、底泥 0-2cm 層内での CDB-TP と NaOH-NRP の減少量の和は 0.238 g-P m^{-2} であり、TP 減少量の 0.173 g-P m^{-2} に比べてやや多かった。これは、TP 存在量から形態別リン存在量の和を引いて計算される Residual-TP（Jensen and Thamdrup, 1993; Rydin, 2000）が実験開始時に比べて実験終了時におよそ 0.080 g-P m^{-2} 増加したためである。Residual-TP は難溶解性の有機物や不活性の無機態リンであり（Jensen and Thamdrup, 1993; Rydin, 2000）、NaOH-SRP や HCl-TP と同様に溶出しないリンの形態であると報告されている（Rydin, 2000; Søndergaard et al., 2003）。この Residual-TP が生成する一つの要因は、Org-P の分解によるものと考えられている（Gächter and meyer, 1993）。また、溶解した CDB-TP は他の形態に変化する可能性もある（Hupfer et al., 1998）ことから、本溶出実験中に溶解した CDB-TP と分解された NaOH-NRP は、全てが直上水へ移行するのではなく、一部は Residual-TP として溶出に関与しない形態に変化したものと考えられる。底泥 0-2 cm 層内の CDB-TP と NaOH-NRP の減少量に Residual-TP の増加量を加味すると、形態別のリンの増減から算出される底泥でのリン減少量は平均 0.158 g-P m^{-2} となり、TP 減少量と概ね一致した。つまり、リンの形態分析により底泥からのリンの溶出量を推定するには、濃度が低下した形態だけでなく、Residual-TP のように濃度が上昇する形態も考慮する必要がある。

5.5 まとめ

短期的な嫌気状態におけるリンの溶出に関わる底泥深度とリンの形態について明らかにするために、霞ヶ浦で採取した底泥を用いた溶出実験を行った。実験に用いた底泥コアは、泥厚を 2, 4, 8, 14, 20 cm に調節して、コアの上端及び下端にゴム栓をして直上水と底泥が酸化しないようにし、夏季における底層の水温である 25℃の暗所で 23 日間静置した。実験前後における直上水、間隙水、底泥に含まれる TP 存在量を比較して得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 実験開始時に比べて実験終了時に増加した直上水の TP 存在量は泥厚の厚さに関係なく同程度であり、直上水及び底泥 0-2 cm 層の間隙水と底泥に含まれる TP 存在量の和が実験前後で一致した。このことから、本溶出実験では底泥 0-2 cm 層からリンの溶出が起きたことが明らかとなった。これは、底泥表層ほど可溶性のリンが多いこと、さらに直上水が好気条件から嫌気条件に移行する際に底泥表層ほど間隙水リン濃度が高くなるためだと考えられる。
- 2) 本実験では底泥 0-2 cm 層からリンが溶出しており、先行研究で報告されているように下層の底泥はリンの溶出には関与しなかった。この違いは溶出期間の違いによるもので、短期間の溶出では底泥表層が関与し、長期間の溶出では下層のリンが徐々に上層へ移動することで下層のリンも関与すると推測された。また、実験開始時に比べて終了時には泥厚が厚いほど間隙水で TP 存在量が減少していたが、Vivianite の生成などにより間隙水の TP が底泥に吸着されたためだと推測された。
- 3) 実験開始時に比べて終了時に底泥 0-2 cm 層内で減少していたリンの形態は CDB-TP と NaOH-NRP であったことから、西浦湖心において底泥からのリンの溶出が起きる要因は、底層水の嫌気化と有機物の無機化であると考えられ

た．また，NaOH-NRP に比べて CDB-TP では 10 倍減少していたことから，CDB-TP が主な溶出の起源であることが確認された．先行研究では湖沼毎にリンの溶出に関与するリンの形態が異なることが報告されているが，各湖沼の底泥に含まれる各形態のリン濃度の違いや，各形態のリンの分解速度の違いが，湖沼毎に溶出するリンの形態が異なる要因の一つであると考えられた．

- 4) 本実験により，短期間の溶出であっても，異なる複数時期の底泥の形態別リン濃度の深度分布の比較から溶出量を推定できる可能性が示唆された．しかし，実験開始時に比べて終了時に底泥 0-2 cm 層内で減少した CDB-TP と NaOH-NRP の存在量の和は，底泥 0-2 cm 層内で減少した TP 減少量と一致しなかった．これは，減少した CDB-TP と NaOH-NRP の全てが直上水へ溶出するのではなく，一部は Residual-TP として溶出に関与しない形態に変化したためだと考えられる．そのため，リンの形態分析により底泥からの溶出量を推定するには，減少した形態だけを考慮するのではなく，Residual-TP のように増加する形態も考慮する必要があることが確認された．また，この手法により溶出量を推定する際には，底泥表層から溶出に関わる深度までの範囲で減少量を算出することが望ましい．

第 6 章

結論

6.1 各章のまとめ

霞ヶ浦のような浅い湖沼の湖水リン濃度は、外部負荷が削減されているにも関わらず内部負荷の影響により改善が進まないことが確認されている。特に霞ヶ浦では、好気条件時に比べて嫌気条件時の方がより底泥からリンが溶出すること、さらに、底層水の嫌気、好気条件が短期間で入れ替わる *polymictic* な特徴があることから、短期間の嫌気条件時における底泥からのリンの溶出が、湖水の改善を妨げていると推測されている。しかし、底泥からのリンの溶出に関わる研究はこれまで数多く報告されているが、短期間の嫌気条件時における底泥からのリンの溶出に着目した研究例は少ない。そこで本研究では、西浦において、短期間の嫌気条件下における底泥からのリンの溶出機構を解明するために研究を行った。各章で得られた結果は以下のとおりである。

第 2 章では、まず、研究対象とした西浦の湖沼特性や、流入河川と湖内のリン濃度の変遷、底泥のリンに関する先行研究をまとめた。その結果、底泥のリンに関する研究については、底泥表層から 5-10 cm 下層まで Fe-P や Org-P が含まれており、長期間にわたる底泥からのリンの溶出により底泥のリン濃度が低下したことが確認されている。また、底泥からのリンの溶出実験の結果、好気状態時より嫌気状態時の方が底泥からのリンの溶出量は多くなり、底泥直上水の DO 濃度が 4.0 mg l⁻¹ を下回ると底泥からのリンの溶出が起き始めることが報告されており、現地観測の

結果からも同様であることが推測された。また、西浦湖心の底層水の嫌気状態の持続時間を推定するために、湖心と北浦釜谷沖における底層水が貧酸素になる風速条件を検討し、釜谷沖で嫌気状態が続いた期間における両地点の風速データを比較した結果、両地点とも風速 5 m s^{-1} 以上の風が数日吹かないことが底層水の貧酸素化の条件の一つと推測され、西浦湖心でも 15 日ほど底層水の嫌気状態が続く可能性が示唆された。

第 3 章では、霞ヶ浦において、底泥からリンの溶出が起きている時の間隙水リン濃度の深度分布を把握することを目的とし、先行研究と同様な現地調査により、間隙水リン濃度の深度分布、底泥直上の DO 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、水温の変化を調査した。その結果、底泥からのリンの溶出が起きている時期の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布は、表層から深度 20 cm まで深度別の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の差が小さく、0-2 cm 層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が確認された。一方、先行研究で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布は底層 DO 濃度が高い時期に確認された。また、底泥直上の DO 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度、水温の変化から底泥からリンの溶出している時期を推定し、その時の間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布を確認した結果、底層 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高い時期に必ずしも底泥からリンが溶出しているわけでは無いこと、底層が好気条件時には底泥表層に酸化層が形成されるため、濃度勾配があったとしても必ずしも底泥からリンが溶出するわけでは無いことが確認された。

第 4 章では、短期間の内に嫌気、好気状態が入れ替わる状況を再現した室内溶出実験により、DO 濃度変化に伴う間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の深度分布の変化と、その深度分布が底泥からのリンの溶出に及ぼす影響を把握するために、西浦湖心で採取した底泥を用いた嫌気、好気溶出実験を行った。実験期間は 15 日間の嫌気状態と 15 日間の好気状態の合計 30 日間とし、底泥間隙水と直上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と直上水の DO

濃度は底泥採取日と 3, 5, 15, 18, 23, 30 日後に測定した。その結果、嫌気状態時には底泥の上下層で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度差が見られない深度分布が形成されていたが、その後の好気状態時に底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布が確認された。このことから、夏季の霞ヶ浦で確認されている底泥表層から 5-10 cm 下で間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が最も高くなる深度分布は、底層水の嫌気、好気状態が変動するために形成されたことが明らかとなった。また、間隙水リン濃度の深度分布が溶出に及ぼす影響を検討するために、底泥表層の間隙水リン濃度を用いて濃度勾配を算出した方法と、最も高くなった濃度を用いて濃度勾配を算出した方法の 2 通りの溶出量をフィックの拡散方程式より推定し、直上水のリン濃度の変化から算出される溶出量と比較した。その結果、表層濃度を基に推定した溶出量は直上水のリン濃度の変化より求めた溶出量の変動と概ね一致したが、最も高くなった濃度を基に推定した溶出量と直上水のリン濃度の変化より求めた溶出量の変動とは一致しなかった。このことから、短期間の嫌気状態時における底泥からのリンの溶出には、底泥表層が起点となっていることが推測された。

第 5 章では、短期的な嫌気条件時における溶出に関わる底泥深度とリンの形態について明らかにするために、西浦湖心で採取した底泥を用いた溶出実験を行った。実験に用いた底泥コアは泥厚を 2, 4, 8, 14, 20 cm に調節し、コアの上端及び下端にゴム栓をすることで底泥コアの酸化を防ぎ、夏季における底層の水温である 25℃の暗所で 23 日間静置した。直上水の TP 濃度は実験開始時と 5, 7, 9, 11, 23 日後に間隙水 TP 濃度、底泥 TP 濃度を、底泥の TP 濃度と形態別のリン濃度の深度分布は実験開始時と実験終了時に分析した。その結果、実験開始時に比べて終了時に増加した直上水の TP 存在量は泥厚の厚さに関係なく同程度であったこと、さらに、直上水および底泥 0-2 cm 層に含まれる間隙水と底泥の TP 存在量の和が実験前後で一致したことから、本実験では底泥 0-2 cm 内からリンの溶出が起きたこ

とが確認された。これは、底泥表層ほど可溶化しやすいリンが多いこと、さらに底泥直上水が好気条件から嫌気条件に移行する際に、間隙水リン濃度が底泥表層ほど高くなるためだと考えられた。また、本実験では先行研究で報告されているように下層の底泥はリンの溶出には関与しなかったが、下層のリンも徐々に上層へ移動するため、長期間の溶出では下層のリンも溶出に関わることが推測された。

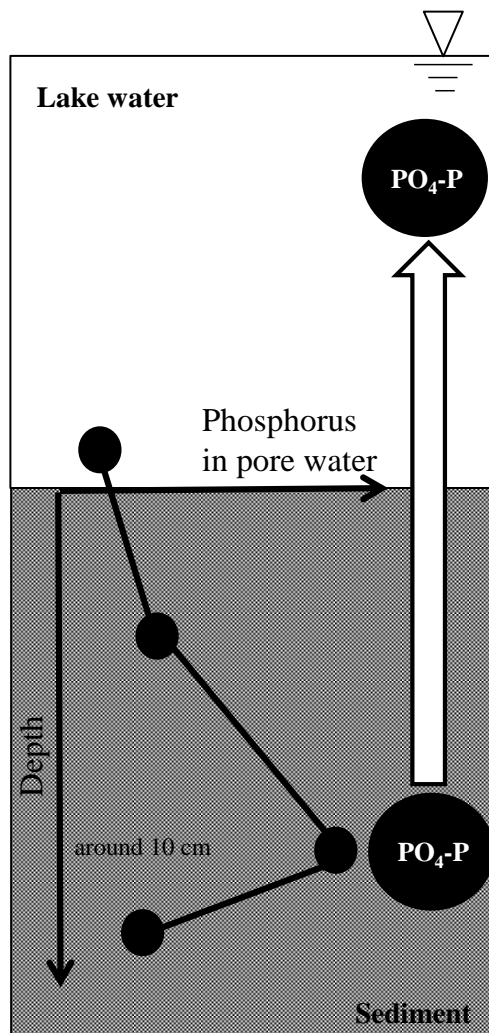
底泥 0-2 cm 内で減少したリンの形態は CDB-TP と NaOH-NRP であったことから、西浦湖心において底泥からのリンが溶出する要因は、底層水の嫌気化と有機物の無機化であると考えられた。また、NaOH-NRP に比べて CDB-TP では 10 倍減少していたことから、CDB-TP が主な溶出の起源であると考えられた。また、湖沼毎にリンの溶出に関わるリンの形態が異なることが報告されているが、各湖沼の底泥に含まれる各形態のリン濃度の違いや、各形態のリンの分解速度の違いなどがその要因の一つと考えられた。本実験により、短期間の溶出であっても、異なる時期に採取した底泥の TP 濃度および形態別リン濃度を比較から溶出量を推定できる可能性が示唆された。しかし、形態別リン濃度の分析から溶出量を推定する際には、濃度が低下した形態だけを考慮するのではなく、Residual-TP のように濃度が上昇する形態も考慮する必要があることが確認された。

6.2 本研究から推測される西浦湖心における溶出機構と今後の課題

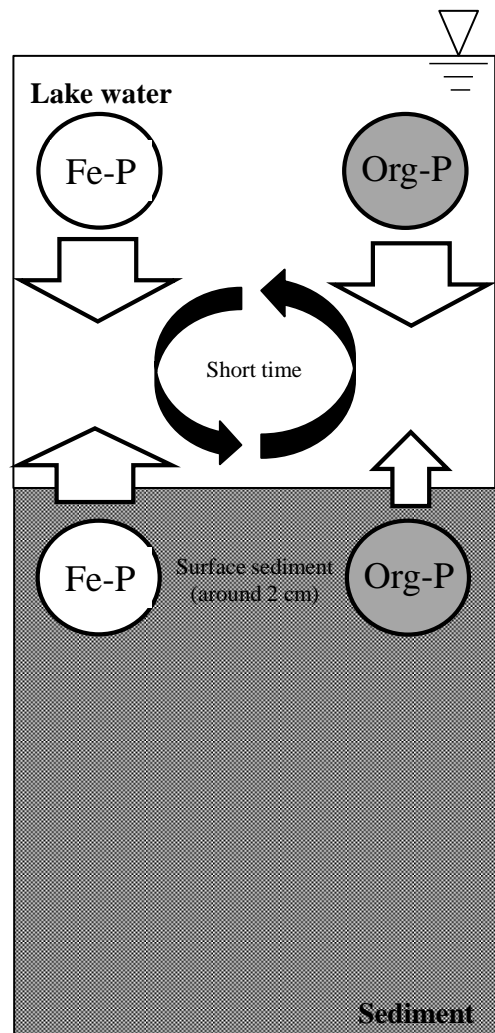
従来は間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高くなる深度からリンが溶出する機構が考えられていたが、各章で得られた知見から霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構についてまとめると、以下の 1) から 3) の過程により、短期間のうちに底泥表層と湖水の間でリンが循環する機構が推測される (Fig. 6-1).

- 1) 底層水が嫌気状態になると底泥表層から Fe-P や Org-P が湖水へ溶出する.
- 2) 溶出したリンに加え、河川等を経由して流入したリンの一部は植物プランクトンに取り込まれ、一部はそのまま溶存態リンとして湖水中に残る.
- 3) 植物プランクトン等に取り込まれたリンは、西浦の滞留時間は 200 日と長いために、湖外へ流出する前に植物プランクトン等の死滅・沈降により Org-P として底泥表層に再堆積し、湖水中の溶存態リンも湖水が好気状態になると鉄とリンが吸着・沈降することで Fe-P として底泥表層に再堆積する.

そのため、湖水 TP 濃度を改善するためには、底泥への Fe-P や Org-P の供給抑制や底層水の貧酸素化を防止することが重要になる.



Previous Study



This Study

Fig. 6-1 これまで推測されていた霞ヶ浦における底泥からのリンの溶出機構（左）と本研究により明らかとなった溶出機構（右）

底泥への Fe-P や Org-P の供給の抑制方法として、湖水から底泥への堆積量を抑制することが挙げられるが、この過程は湖沼の polymictic な特徴や生物の死滅等により左右されてしまい対策を講じることが難しい。このため、底泥への Fe-P や Org-P の供給抑制するためには、新たに流入する Fe-P や Org-P を抑制することが必要である。しかし、流域からの Fe-P と Org-P の由来については研究が実施されていないために、現時点で詳細は不明である。そのため、まずは Fe-P や Org-P の土地利用毎の排出量や流入河川毎の流入負荷量を把握し、Fe-P と Org-P の流出対策を講じることが望まれる。なお、浚渫は底泥の Fe-P や Org-P を除去する手段として効果的だと考えられるが、霞ヶ浦では底泥表層 0-2 cm は 1-2 年ほどで堆積してしまうことを考慮すると、対策効果の持続時間が短いことが欠点と考えられる。

一方、底層水の貧酸素化を防ぐ手法として、機械によって底層へ酸素を供給する方法があるが、広い面積を持つ霞ヶ浦では非効率であり、現時点で効果的な対策を講じることができない状況にある。しかし、2016 年 3 月に水質汚濁に関わる生活環境の保全に関する環境基準の項目に底層溶存酸素量が追加されたこともあり、今後、様々な湖沼で底層 DO 濃度のモニタリング調査が実施されると思われる。そのモニタリング調査で底質の酸素要求量を調査することで底層が貧酸素化する機構を明らかにすることが望まれる。

また、底泥からのリンの溶出量を把握することは、対策の費用対効果を検討するうえでも非常に重要である。これまでは、現地調査で溶出量を把握することは難しいとされていたために底泥からのリンの溶出機構を考慮したモデルにより推測されていたが、本研究により、短期間の溶出であっても、異なる時期に採取した底泥の TP 濃度および形態別リン濃度を比較から溶出量を推定できる可能性が示唆された。今後は、霞ヶ浦において底泥リン濃度のモニタリング調査を実施し、底泥からの溶出負荷量を推定することが望まれる。

謝辞

本論文をまとめるにあたりご指導ご鞭撻を賜りました筑波大学教授 福島武彦先生には、深く感謝の意を表します。また、本論文の草稿に目を通していただき、貴重なご指導を賜った筑波大学教授 恩田裕一先生，同准教授 松下文経先生，同准教授 内海真生先生に深く感謝いたします。

また、本研究は3年間に渡って茨城県霞ヶ浦環境科学センターにおいて実施したものである。前茨城県霞ヶ浦環境科学センター長 前田修先生と現センター長 相崎守弘先生には、本研究をまとめるにあたり有益なご助言をいただきました。また、茨城県職員として勤務しつつ大学への進学を承諾していただいた前副センター長 井上三喜夫氏をはじめ桑名美恵子氏，大竹嘉尚氏には、茨城県霞ヶ浦環境科学センターの業務の一環として本研究を実施することを承諾していただきました。本研究の遂行にあたりご協力していただいた茨城県霞ヶ浦環境科学センターの皆様に厚くお礼申し上げます。

筑波大学生命環境科学研究科生命環境科学専攻および環境バイオマス共生学専攻に在籍された方々には、本研究をまとめるにあたりご助言，ご協力を賜りました。厚くお礼申し上げます。

茨城大学准教授 中里 亮治先生には、北浦での調査をする際，調査船を手配していただき，大変お世話になりました。ここで，厚くお礼申し上げます。

国土交通省関東地方整備局霞ヶ浦河川事務所には西浦湖心の風速の連続観測データを，独立行政法人水資源機構利根川下流総合管理所には釜谷沖の風速及び底層DO濃度の連続観測データを提供していただきました。厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 相崎守弘, 大槻晃, 河合崇欣, 福島武彦, 細見正明, 村岡浩爾 (1979) 底泥からの
栄養塩類の回帰. 国立公害研究所報告 第 6 号: 105-114
- 相崎守弘, 大坪国順, 福島武彦, 岩田敏, 村岡浩爾, 高松武次郎 (1984) 8.2 霞ヶ
浦底泥の物性と栄養塩の分布特性 (2) 炭素, 窒素及びリンの分布. 国立公害研
究所研究報告 第 51 号: 175-189
- Amirbahman A, Lake B A, Norton S A (2013) Seasonal phosphorus dynamics in the
surficial sediment of two shallow temperate lakes: a solid-phase and pore-water study.
Hydrobiologia 701: 65-77
- Andersen J M (1982) Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release
from the sediment. *Water Research* 16: 1119-1126
- Ahlgren J, Reitzel K, Tranvik L, Gogoll A, Rydin E (2006) Degradation of organic
phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: A ^{31}P nuclear magnetic
resonance study. *Limnol. Oceanogr.* 51: 2341-2348
- Berner R A (1980) Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton University Press, UK
- Carey C C, Rydin E (2011) Lake trophic status can be determined by the depth distribution
of sediment phosphorus. *Limnol. Oceanogr.* 56: 2051-2063
- Carignan R and Lean D R S (1991) Regeneration of dissolved substances in a seasonally
anoxic lake: The relative importance of processes occurring in the water column and in
the sediments. *Limnol. Oceanogr.* 36: 683-707
- Clavero V, Izquierdo J J, Fernandez J A, Niell F X (1999) Influence of bacterial density on
the exchange of phosphate between sediment and overlying water. *Hydrobiologia* 392:
55-63

- Ding S, Han C, Wang Y, Yao L, Wang Y, Xu D, Sun Q, Williams P N, Zhang C (2015) In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake. *Water Research* 74: 100-109
- Dittrich M, Wehrli B, Reichert P (2009) Lake sediments during the transient eutrophication period: Reactive-transport model and identifiability study. *Ecological Modelling* 220: 2751-2769
- Dittrich M, Chesnyuk A, Gudimov A, McCulloch J, Quazi S, Young J, Winter J, Stainsby E, Arhonditsis G (2013) Phosphorus retention in a mesotrophic lake under transient loading conditions: Insights from a sediment phosphorus binding form study. *Water Research* 47: 1433-1447
- Dodd J, Large D J, Fortey N J, Kemp S, Styles M, Wetton P, Milodowski A (2003) Geochemistry and petrography of phosphorus in urban canal bed sediment. *Applied Geochemistry* 18: 259-267
- Doig L E, North R L, Hudson J J, Hewlett C, Lindenschmidt K-E, Liber K (2017) Phosphorus release from sediments in a river-valley reservoir in the northern Great Plains of North America. *Hydrobiologia* 787: 323-339
- Duras J and Hejzlar J (2001) The effect of outflow depth on phosphorus retention in a small, hypertrophic temperate reservoir with short hydraulic residence time. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 86: 585-601
- Enell M, Löfgren S (1988) Phosphorus in interstitial water: methods and dynamics. *Hydrobiologia* 170: 103-132
- 福島武彦 (2004) 湖沼はきれいになったか: 今後の湖沼環境研究. *水環境学会誌* 27: 500-504

- Fukushima T, Kamiya K, Onda Y, Imai A, Matsushige K (2010) Long-term changes in lake sediments and their influences on lake water quality in Japanese shallow lakes, *Fundam. Appl. Limnol., Arch. Hydrobiol.* 177: 177-188
- Gabriel O, Balla D, Kalettka T, Schilling C, Zessner M (2006) Estimating the influence of increased nitrate loads from wastewater on phosphorus mobility in river sediments. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34: 333-345
- Gächter R, Meyer J S, Mares A (1988) Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 33: 1542-1558
- Gächter R and Meyer J S (1993) The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiologia* 253: 103-121
- Glibert P M, Wilkerson P, Dugdale R C, Raven J A, Dupont C L, Leavitt P R, Parker A E, Burkholder J M, Kana T M (2016) Pluses and minuses of ammonium and nitrate uptake and assimilation by phytoplankton and implications for productivity and community composition, with emphasis on nitrogen-enriched conditions. *Limnol. Oceanogr.* 61: 165-197
- Golterman H L (1996) Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* 335: 87-95
- Grüneberg B, Dadi T, Lindim C, Fischer H (2015) Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry* 123: 185-202
- Gunnars, A and Blomqvist S (1997): Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions – an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. *Biogeochemistry* 37: 203-226

- 濱武英, 中村公人, 三野徹 (2007) 循環灌漑を実施する水田流域の窒素・リンの物質収支. 農業農村工学会論文集 250: 91-97
- Holcombe B L, Keil R G, Devol A H (2001): Determination of pore-water dissolved organic carbon fluxes from Mexican margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 46: 298-308
- 細見正明, 須藤隆一 (1979) 湖沼底泥からのリン溶出に関する研究. 水質汚濁研究 2: 157-162
- 細見正明, 須藤隆一 (1981) 底泥中のリンの分布特性とその季節変化-高浜入を中心として-. 国立公害研究所研究報告 22: 45-54
- 細見正明, 須藤隆一 (1984) 9. 霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について-高浜入を中心として-. 国立公害研究所研究報告 51: 191-217
- Hupfer M, Gächter R, Giovanoli R (1995) Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences* 57: 305-324
- Hupfer M, Fischer P, Friese K (1998) Phosphorus retention mechanisms in the sediment of an eutrophic mining lake. *Water, Air, and Soil Pollution* 108: 341-352
- Hupfer M and Rube B (2004) Origin and diagenesis of polyphosphate in lake sediments: A ^{31}P -NMR study. *Limnol. Oceanogr.* 49: 1-10
- Hupfer M and Lewandowski J (2005) Retention and early diagenetic transformation of phosphorus in Lake Arendsee (Germany) – consequences for management strategies. *Arch. Hydrobiol.* 164: 143-167
- Hupfer M and Lewandowski J (2008) Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments – a long-lasting paradigm in limnology. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 93: 415-432
- 茨城県 (2012) 平成 23 年度第 6 期霞ヶ浦湖沼水質保全計画策定調査業務委託 報告書.

- Ishii Y, Yabe T, Nakamura M, Amano Y, Komatsu N, Watanabe, K (2009) Effect of nitrate on phosphorus mobilization from bottom sediment in shallow eutrophic lakes. *Journal of Water and Environment Technology* 7 : 163-176
- Ishii Y, Harigae S, Tanimoto S, Yabe T, Yoshida T, Taki K, Komatsu N, Watanabe K, Negishi M, Tasumoto H (2010) Spatial variation of phosphorus fractions in bottom sediments and the potential contributions to eutrophication in shallow lakes. *Limnology* 11: 5-16
- 石川忠晴, 田中昌宏, 小関昌信 (1989) 浅い湖の底成層が水質に及ぼす影響. 土木学会論文集 第 411 号/II-12 (報告) : 247-254
- Jensen H S and Andersen F Ø (1992) Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 37: 577-589
- Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, Skytte A (1992) Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235/236: 731-743
- Jensen H S and Thamdrup B (1993) Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia* 253: 47-59
- Jeppesen E, Søndergaard M, Jensen J P, Havens K E, Anneville O, Carvalho L, Coveney M F, Deneke R, Dokulil M T, Foy B, Gerdeaux D, Hampton S E, Hilt S, Kangur K, Köhler J, Lammens E H H R, Lauridsen T L, Manca M, Miracle M R, Moss B, Nöges P, Persson G, Phillips G, Portielje R, Romo S, Schelske C L, Straile D, Tatrai I, Willén E, Winder M (2005) Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshwater Biology* 50: 1747-1771

- Jimenez M F S, Osuna F P, Leyva H B (2003) Nutrient cycling at the sediment-water interface and in sediments at Chiricahueto marsh: a subtropical ecosystem associated with agricultural land uses. *Water Research* 37: 719-728
- Katsev S, Tsandev I, L'Heureux I, Rancourt D G (2006) Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments: Exploratory reactive-transport modeling. *Chemical Geology* 234: 127-147
- 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 西川雅高 (1981) 高浜入における底泥間隙水の組織変動からみたリンの可溶化について. 国立公害研究所研究報告 22: 23-43
- 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 西川雅高 (1984) 10. 底泥からのリンの溶出機構. 国立公害研究所研究報告 51: 219-240
- 北村立実, 黒田久雄, 山本麻美子, 根岸正美, 田渕俊雄 (2010) 霞ヶ浦湖岸循環利水水田地区の水収支と物質収支. 農業農村工学会論文集 267: 35-41
- 北村立実, 渡邊圭司, 須能紀之, 吉尾卓宏, 位田俊臣, 花町優次, 中村剛也, 戸田任重, 林誠二, 黒田久雄 (2014) 霞ヶ浦底泥における脱窒活性の分布特性及び水温と硝酸イオン濃度の影響. 水環境学会誌 37: 265-271
- Kleeberg A and Dudel G E (1997) Changes in extent of phosphorus release in a shallow lake (Lake Großer Müggelsee; Germany, Berlin) due to climatic factors and load. *Marine Geology* 139: 61-75
- 小林節子, 西村肇 (1991) 鉄の酸化, 水酸化, 吸着過程からみた底質からのリンの溶出機構. 水質汚濁研究 14: 253-260
- 国立環境研究所 (2016) 霞ヶ浦データベース, 国立環境研究所.
<http://db.cger.nies.go.jp/gem/inter/GEMS/database/kasumi/index.html> (2016年8月30日閲覧)

- 小松伸行, 石井裕一, 渡邊圭司, 本間隆満, 北村立実, 根岸正美, 岩崎順 (2009) 富栄養化した霞ヶ浦の堆積物に養殖の痕跡を残すリンの形態と分布. 陸水学雑誌 69 号: 193-208
- 小松伸行, 石井裕一, 渡邊圭司, 本間隆満, 北澤大輔 (2010) 霞ヶ浦における貧酸素水塊の観測と解析. 水工学論文集 第 54 巻: 1399-1404
- 河野行雄, 鹿角孝男, 釘本完 (1984) 諏訪湖底泥中のリンおよび窒素の挙動. 信州大学環境科学論集 第 6 号: 21-26
- Liu C, Zhong J, Wang J, Zhang L, Fan C (2016) Fifteen-year study of environmental dredging effect on variation of nitrogen and phosphorus exchange across the sediment-water interface of an urban lake. *Environmental Pollution* 219: 639-648
- 松森堅治, 板橋直 (2009) 霞ヶ浦流域の主要河川の窒素濃度変化とその要因解明. 農工研技法 210 : 61-73
- Mortimer C H (1941) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J Ecol.* 29: 280-329
- Müller S, Mitrovic S M, Baldwin D S (2016) Oxygen and dissolved organic carbon control release of N, P and Fe from the sediments of a shallow, polymictic lake. *Journal of Soils and Sediments* 16: 1109-1120
- Murphy T, Lawson A, Kumagai M (2001) Release of phosphorus from sediments in Lake Biwa. *Limnology* 2: 119-128
- Nriagu J O and Dell C I (1974) Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *American Mineralogist* 59: 934-946
- 朴虎東・横山淳史・沖野外輝夫 (2001) 諏訪湖におけるアオコ毒素 microcystin の動態. 陸水学雑誌 第 62 号: 229-248

- Paytan A, Roberts K, Watson S, Peek S, Chuang P C, Defforey D, Kendall C (2017) Internal loading of phosphate in Lake Erie Central Basin. *Science of the Total Environment* 579: 1356-1365
- Penn M R, Auer M T, Doerr S M, Driscoll C T, Brooks C M, Effler S W (2000) Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci* 57: 1033-1041
- Petzoldt T, Uhlmann D (2006) Nitrogen emissions into freshwater ecosystems: is there a need for nitrate elimination in all wastewater treatment plants? *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34: 305-324
- Psenner R, Boström B, Dinka M, Petterson K, Pucsko R, Sanger M (1988) Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih.* 30: 98-110
- Rothe M, Frederichs T, Eder M, Kleeberg A, Hupfer M (2014) Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosciences* 11: 5169-5180
- Rydin E (2000) Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research* 34: 2037-2042
- 坂田昌弘, 谷幸則, 宮田直幸, 岩堀恵祐 (2006) 佐鳴湖底泥からの窒素・リン・COD 負荷量の評価. *水環境学会誌*, 29: 789-795
- Santhi C, White M, Arnold J G, Norfleet L, Atwood J, Kellogg R, Kannan N, Wang X, Luzio M D, Williams J R, Gerik T (2014) Estimating the effects of agricultural conservation practices on phosphorus loads in the Mississippi-Atchafalaya River basin. *Transactions of the ASABE* 57: 1339-1357
- Schauser I, Chorus I, Lewandowski J (2006) Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 34: 325-332

- Scicluna T R, Woodland R J, Zhu Y, Grace M R, Cook P L M (2015) Deep dynamic pools of phosphorus in the sediment of a temperate lagoon with recurring blooms of diazotrophic cyanobacteria. *Limnology and Oceanography* 60: 2185-2196
- 霜鳥孝一, 今井章雄, 高津文人, 小松一弘, 佐藤貴之, 富岡典子, 篠原隆一郎, 三浦慎吾, 奥井紳也, 桐山徳也, 岡本高弘 (2017) 湖沼における底泥酸素消費量測定法の開発と湖沼環境評価への応用. *水環境学会誌* 40: 21-29
- Shinohara R, Imai A, Kawasaki N, Komatsu K, Kohzu A, Miura S, Sano T, Saitou T, Tomioka N, Shimotori K (2017) Changes in composition of phosphorus (P) compound groups in sediment and P in sediment pore water in shallow eutrophic lake: a ^{31}P NMR study. *Limnology* 18: 141-151.
- Smith L, Watzin M C, Druschel G (2011) Relating sediment phosphorus mobility to seasonal and diel redox fluctuations at the sediment-water interface in a eutrophic freshwater lake. *Limnol. Oceanogr.* 56: 2251-2264
- Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E (1999) Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia* 408/409: 145-152
- Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E (2003) Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506-509: 135-145
- Søndergaard M, Bjerring R, Jeppesen E (2013) Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes. *Hydrobiologia* 710: 95-107
- Takamura N, Iwakuma T, and Yasuno M (1987) Primary production in Lake Kasumigaura, 1981-1985. *Jpn. J. Limnol.* 48: S13-S38
- Takamura N and Aizaki M (1991) Change in primary production in Lake Kasumigaura (1986-1989) accompanied by transition of dominant species. *Jpn. J. Limnol.* 52: 173-187

- 寺島滋, 井内美郎, 斎藤文紀, 宮田雄一郎, 片山肇, 寺島美南子 (1991) 湖沼浚渫域の底質における元素の鉛直分布と化学的性質. 地質調査所月報 42: 387-407
- Tammeorg O, Horppila J, Laugaste R, Haldna M, Niemistö J (2015) Importance of diffusion and resuspension for phosphorus cycling during the growing season in large, shallow Lake Peipsi. *Hydrobiologia* 760: 133-144
- Urban N R, Dinkel C, Wehrli B (1997): Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers. *Aquat. Sci.* 59: 1-25
- Utsumi M, Nojiri Y, Nakamura T, Nozawa T, Otsuki A, Seki H (1998) Oxidation of dissolved methane in a eutrophic, shallow lake: Lake Kasumigaura, Japan. *Limnol. Oceanogr.* 43: 471-480
- Van Hullebusch E, Auvray F, Deluchat V, Chazal P, Baudu M (2003) Phosphorus fractionation and short-term mobility in the surface sediment of a polymictic shallow lake treated with a low dose of alum (Courtille laké, France). *Water, Air and Soil Pollution* 146: 75-91
- Wang C, Zhang y, Li H, Morrison R J (2013) Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. *Limnology* 14:147-157
- Wang C and Morrison R J (2014) Phosphorus speciation and changes with depth in the sediment of Lake Illawarra, New South Wales, Australia. *Environmental Earth Sciences* 71: 3529-3541

- Wang J, Chen J, Ding S, Luo J, Xu Y (2015) Effects of temperature on phosphorus release in sediments of Hongfeng Lake, southwest China: an experimental study using diffusive gradients in thin-film (DGT) technique. *Environ. Earth Sci.* 74: 5885-5894
- Wauer G, Gonsiorczyk T, Casper P, Koschel R (2005) P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. *Limnologica* 35: 102-108
- Wilander A and Persson G (2001) Recovery from Eutrophication: Experiences of reduced phosphorus input to the four largest lakes of Sweden. *Ambio*: 30: 475-485
- Wildung R E and Schmidt R L (1973) Phosphorus release from lake sediments. EPA-R3-73-024, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 185pp.
- Wilson T A, Amirbahman A, Notron S A, Voytek M A (2010) A record of phosphorus dynamics in oligotrophic lake sediment. *J. Paleolimnol* 44: 279-294
- Wu Y, Wen Y, Zhou J, Wu Y (2014) Phosphorus release from lake sediments: Effect of pH, temperature and dissolved oxygen. *KSCE Journal of Civil Engineering* 18: 323-329
- 山本民次・松田治・橋本俊也・妹背秀和・北村智頭（1998）：瀬戸内海底泥からの溶存無機態窒素およびリン溶出量の見積もり．*海の研究* 7: 151-158
- Zhang L, Liao Q, Gu X, He W, Zhang Z, Fan C (2014) Oxygen and phosphorus dynamics in freshwater sediment after the deposition of flocculated cyanobacteria and the role of tubificid. *Journal of Hazardous Materials* 266: 1-9